RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 18 *agosto* 1907.

Geologia. — *Risultati di uno studio sul Cretaceo superiore dei monti di Bagno presso Aquila.* Nota del Corrispondente C. F. Parona.

Nel presentare le conclusioni dello studio sulla serie stratigrafica e sulla fauna dei terreni cretacei nei monti di Bagno, devo innanzi tutto attribuire al prof. I. Chelussi il merito di avere scoperto le traccie dei giacimenti fossiliferi e dell'averne intravvista l'importanza, come risulta dalla comunicazione da me fatta alla Società Geologica Italiana fin dal 1897. In questa Nota, e più ampiamente nella Nota presentata nel 1899 alla R. Accademia di Torino, l'una e l'altra a carattere di comunicazione preventiva, io aveva chiaramente espresso il proposito di continuare lo studio e di illustrare la fauna, così detta di Colle Pagliare con apposita monografia (1). Se non che il dottore C. Schnarrenberger mi prevenne, pubblicando nel 1901 i risultati delle ricerche da lui fatte nella stessa regione dell'Abruzzo aquilano e dello studio dei fossili raccoltivi (2), venendo a conclusioni notevolmente diverse dalle mie, relativamente all'età dei calcari di scogliera con fauna a rudiste.

Questa pubblicazione rese necessari nuovi rilievi stratigrafici e nuove ricerche di fossili a controllo delle affermazioni e delle conclusioni del collega

(1) C. F. Parona, *Fauna del Cretaceo di Colle Pagliare presso Aquila*, Boll. Soc. Geol. It., XVI, 1897; *Osservazioni sulla fauna e sull'età del calc. di scogliera presso Colle Pagliare nell'Abruzzo aquilano*, Atti R. Acc. d. Sc. Torino, XXXIV, 1899.

(2) Carl Schnarrenberger, *Ueber die Kreideformat. der Monte d'Ocrekette in den Aquilaner Abruzzen*, Ber. d. Naturforsch. Gesellsch. zu Freiburg i. Br., XI, 1901.

tedesco, ed in ciò sta la causa principale del ritardo frapposto nel condurre a termine il lavoro. Tuttavia il ritardo giovò nel senso, che, nel frattempo, ebbi la fortuna di ottenere l'appoggio del R. Comitato Geologico e della Direzione del R. Ufficio Geologico, che accolsero la mia proposta di incaricare uno degli ingegneri dell'Ufficio stesso di rilevare la carta geologica dei monti di Bagno e che, nella adunanza tenutasi negli ultimi giorni dello scorso maggio, approvarono la monografia da me presentata e ne deliberarono la stampa nelle « Memorie per servire alla descrizione della Carta geologica d'Italia ». Il rilevamento della cartina geologica fu affidato all'ing. C. Crema, il quale mi ebbe compagno in parecchie gite nel gruppo dei monti di Bagno; e questa regione fu percorsa anche dal dott. P. L. Prever, da me incaricato dello studio della ricca e bella serie di corallarî, che forma parte cospicua della fauna cenomaniana dei calcari di scogliera.

Mi propongo in questa Nota di riassumere senz'altro i risultati del nuovo lavoro, in attesa che la monografia venga pubblicata col corredo della cartina, dei profili geologici e delle numerose tavole paleontologiche. Però mi astengo da confronti e discussioni, ed anche dal discutere qui le opinioni del dott. Schnarrenberger, in quanto sono in contraddizione colle conclusioni delle mie Note preliminari e del lavoro definitivo: nè è necessario entrare in questa discussione anche pel fatto, che, fondamentalmente, le mie idee collimano con quelle esposte dal collega prof. Di Stefano (1) nella sua recensione della Memoria di Schnarrenberger, in appoggio del riferimento al Cenomaniano, già da me proposto per i calcari di scogliera a chamacee, e che ora riconfermo.

Il gruppo del M. d'Ocre (monti di Bagno) nell'Appennino aquilano è delimitato a nord e nord-est dalla valle dell'Aterno, a sud-ovest dalla valle di Casamaina e dal Piano di Campo Felice e meno nettamente a sud-est dall'altipiano di Rocca di Mezzo, a nord ed ad ovest del quale mediante giogaie minori si riunisce al resto della catena montagnosa compresa fra il Salto e l'Aterno. La sua cima più elevata trovasi a circa 11 km. a sud di Aquila e raggiunge i 2206 m.

L'intiero gruppo è prevalentemente costituito da calcari cretacei più o meno nettamente stratificati in grossi banchi e solo sulle sue pendici più basse acquistano importanza terreni più recenti: eocenici e specialmente miocenici, i quali formano una fascia quasi completa e più o meno estesa secondo i luoghi.

L'ossatura cretacea tettonicamente si può considerare come residuo di un'antica ellissoide coll'asse maggiore diretto all'incirca da nord-ovest a sud-

(1) G. Di Stefano, Recens. della Memoria succitata di Schnarrenberger, in Riv. It. di Paleont., VII, 1901; vedi anche I. Chelussi, *Alc. osserv. sulla Mem. del dott. Schnarrenberger*, Atti Soc. It. di Sc. Nat., XL, 1902.

est, ma attualmente riconoscibile soltanto per un tratto non molto esteso ad ovest del punto più elevato della cresta centrale (2206 m), e ciò specialmente per le numerose dislocazioni subite. Queste dislocazioni diedero origine ad un sistema di grandi faglie subparallele all'asse principale dell'antico ellissoide; fra le quali specialmente notevoli quelle corrispondenti alle due già accennate depressioni, che limitano l'intiero gruppo a sud-ovest e nord-est e collegate fra di loro da altre minori variamente dirette.

La porzione del gruppo che più ci interessa è quella situata a nord-ovest della quota 2206, e particolarmente quella compresa fra Pianola, Bagno e Casamaina. Una traversata compiuta fra queste due ultime località permette di formarsi un'idea sufficiente della sua struttura. Gli strati calcarei hanno la direzione costante da nord-ovest a sud-est e pendono regolarmente a nord-est, salvochè in vicinanza di Bagno, ove si rialzano alquanto formando così una sinclinale dissimetrica.

Sul versante di Casamaina gli strati si presentano tagliati per tutta la loro potenza visibile e mostrano ben delineate le testate formando una serie di grandi gradini con numerosi piccoli giacimenti di *Bauxite* a diversi livelli; nel versante opposto, a partire da Le Quartora, l'andamento degli strati, fin poco sopra Bagno, segue quasi esattamente il pendio del monte. Su questo versante si trovano i principali punti fossiliferi; notevoli specialmente quelli di Fossato Cerasetto e delle doline « Fossa Agnese e Fossa Mezza Spada ».

Nella potente massa dei calcari cretacei si distinguono diversi orizzonti, costituenti, dall'alto al basso, la seguente successione:

Turoniano Senon. (?)

4. Calcari bianchi ad orbitoidi e calcari cereo-chiari compatti con piccoli gasteropodi e foraminiferi (*Orbitoides, Idalina*, *Lacazina*, ecc.).

3. Calcari chiari con ippuriti e biradioliti.
Calcari cerei e bianchi a lumachelle, con *Nerinea uchauxiana*, *Ner. incavata*, *Glauconia Renauxiana*, *Actaeonellae*, *Chondrodonta Joannae*, ecc. (monte Le Quartora, M. Cerasetti).

2. Calcari compatti cerei con *Ellipsactiniae* e piccole *Requieniae*.

Cenomaniano

1. Calcari biancastri o giallastri, stratificati o massicci, assai potenti, a *Nerinea forojuliensis*, inglobanti per passaggi laterali ed intercazioni: *b*) calcari bianchi di scogliera, con *orbitolinae*, corallari e molluschi, specialmente chamacee e gasteropodi (Fossa Agnese, Fossa Mezza Spada, ecc.); *a*) calcari stratificati, con marne intercalate di vario colore, brecciose, con detriti di rudiste, gasteropodi mal conservati e numerosi coralli (orizzonte della fonte di Fossato Cerasetti e di Fossa Mezza Spada).

1. Non riteniamo possibile di riconoscere nella serie cenomaniana una successione stratigrafica dall'una all'altra forma litologica: esse costituiscono un

insieme, nel quale i calcari stratificati hanno la prevalenza, con passaggio più o meno graduato ai calcari massicci senza fossili evidenti ed ai calcari di scogliera, che si possono definire come breccie e conglomerati fossiliferi. Di rado i calcari stratificati non presentano fossili; spesso sono abbondantissimi, spesso con prevalenza esclusiva della *Ner. forojuliensis* Pir., riconoscibile in ben conservate sezioni e non di rado in esemplari liberi numerosissimi (monte Macchia Rotonda, di Rio Coperchi nel Vallone delle Rotelle).

a) Le marne fossilifere si presentano ben distinte nei due affioramenti suaccennati, segnati da scaturigini d'acqua; notevole specialmente quello del Fossato Cerasetti, dove dall'erosione del rio fu posto allo scoperto per un tratto abbastanza esteso. Sono variamente colorate, ma più spesso in verdastro e rosso mattone. Contengono gasteropodi, generalmente ridotti al modello interno, molti frammenti e qualche valva di chamacea determinabile (*Himeraelites vultur* Di Stef., *Him. Douvillei* Di Stef.), importanti perchè attestano i rapporti di età e di origine tra le marne stesse ed i calcari di scogliera; ciò che è confermato anche dalla presenza di orbitoline. Ma il carattere paleontologico più spiccato è dato dalla abbondanza dei coralli ben conservati, costituenti una fauna corrispondente e sincrona a quella dei calcari di scogliera, come diremo avanti. Non è poi senza importanza il rinvenimento fattovi di una forma di *Parkeria* Carp., genere di idrozoo finora soltanto conosciuto, per quanto mi consta, nell'*Upper Greensand* (Cenomaniano) di Cambridge.

Questi depositi non formano un orizzonte stratigraficamente sottostante ai calcari di scogliera: si possono piuttosto interpretare come sedimenti brecciosо-melmosi sincroni ai banchi con rudiste, costituitisi all'intorno dei banchi stessi ed anche nelle maggiori profondità attigue.

b) I calcari di scogliera, che affiorano fossiliferi in altri punti fuori delle due Fosse, Agnese e Mezza Spada, contengono la parte maggiore della fauna, ritenuta cenomaniana e che fu detta di Colle Pagliare. Nella Memoria del dott. Schnarrenberger questa fauna risulta formata da 32 specie, compreso buon numero di quelle ch'erano già state da me riconosciute: colle nostre nuove ricerche essa si dimostra ben più ricca e conta oltre 250 forme.

Le orbitoline sono abbastanza comuni, ma irregolarmente distribuite nel calcare brecciato o nell'interno dei fossili, e qua e là formano degli agglomeramenti, per modo che il calcare ne risulta esclusivamente costituito. Il dott. Prever distingue quattro forme; tre nuove ed una che non sembra distinguibile dalla *Orbitolina discoidea* Gras, che gli autori citano per terreni di diversa età, dal Barremiano al Cenomaniano inferiore.

I corallarî sono abbondantissimi e costituiscono una fauna assai interessante, anche pel fatto, che finora in Italia poco o nulla si conosceva dei corallari del Cretaceo superiore. Però il giacimento aquilano, per la sua ricchezza di generi (53), di specie (135) e d'individui, può paragonarsi a quelli

di Gosau, di Uchaux, di Beausset, di Figuières, di Ootatoor. Fra la fauna delle marne e quelle calcari non si riscontrano differenze essenziali; differenze non mancano, ma tali da doversi attribuire a diverse condizioni d'ambiente: così, mentre nelle marne prevalgono le forme massiccie, nei calcari sono abbastanza abbondanti quelle ramose e le forme isolate. Come per tutti i gruppi di fossili componenti la fauna, anche per i corallarî il carattere più notevole è quello dato dalla prevalenza quasi assoluta di forme nuove, esclusive al giacimento; di guisa che i confronti con altre faune cretacee si possono fare in base soltanto ai generi. Interessante riesce il confronto, come ha riconosciuto il Prever, segnatamente colla fauna cenomaniana indiana illustrata da Stoliczka, per la comunanza di qualche specie e di buon numero di generi, che attesta l'affinità delle faune e nel tempo stesso il probabile loro sincronismo; ad es. sono esclusivi delle due faune indiana ed italiana i due generi *Placastraea* Stol. e *Stoliczkasmilia* n. gen. Soltanto otto forme sono riferibili a specie conosciute; di esse una è cenomaniana, due comuni al Cenomaniano ed al Turoniano e cinque sono esclusive del Turoniano.

Non si è ritrovato nei calcari a scogliera alcun rappresentante del genere *Parkeria*; ma gli idrozoi sono tuttavia rappresentati da altre tre forme, riferibili l'una al gen. *Milleporidium* Steinm. finora conosciuto per una sola specie del Titonico, l'altra al gen. *Stoliczkaria* Dunc. istituito per una forma del Trias dell'Imalaja, rinvenuta poi da Steinmann nello stesso terreno dei Balcani; la terza è da ritenere appartenente ad un genere nuovo.

Il risultato dello studio delle chamacee ha confermato la stretta affinità della nostra fauna con quella siciliana dell'orizzonte a *Himeraelites*: infatti ho riconosciuto undici delle diciannove forme descritte da Di Stefano, e cioè sei dei sette *Himeraelites* siciliani (compresa lo *Him. obliquatus* n. sp. Di Stef.), una *Caprolina* sopra due e quattro *Sellaea* su nove. Questa relativa scarsità di *Caprotina* e *Sellaea* dipende probabilmente dalla difficoltà di distinguere le specie nel materiale frammentizio, che prova la presenza nel calcare di scogliera di altre forme, appartenenti a questi generi, non specificamente determinabili. Alle forme comuni colla fauna siciliana si aggiungono parecchie forme nuove; notevoli specialmente quelle riferibili ai generi *Himeraelites*, *Caprotina*, *Polyconites*, una forma riferita con riserva al gen. *Matheronia* e la *Toucasia Steinmanni* Schnarr., elemento caratteristico della nostra fauna, ma difficilmente distinguibile dalla *Apricardia Pironai* Boehm, della fauna di Col de' Schiosi, quando le sue valve non sono perfettamente conservate. Sulle altre bivalvi non occorre insistere, presentando scarso interesse, anche pel fatto del loro cattivo stato di conservazione.

La ricca serie dei gasteropodi (una settantina di forme) non si presta a confronti diretti con altre faune cretacee, essendo che è costituita da numerose forme esclusive e nuove. È tuttavia interessante, perchè nell'insieme dimostra la sua origine sopra una spiaggia rocciosa, nell'ambiente di scogliera

coralligena rivelato dagli altri gruppi di fossili. Trochidae, Neritidae, Cypreidae, Acmeidae, Ceritidae, Nerineidae, famiglie che quasi esclusivamente compongono la fauna dei gasteropodi, prediligono appunto i fondi rocciosi. Qualche considerazione si potrebbe fare in base alla presenza di forme rappresentanti di generi finora noti per altri terreni di età diversa, come ad es. il gen. *Petersia* del Titonico. Ma sotto il punto di vista della cronologia poco se ne potrebbe dedurre, pel fatto che, a lato di generi ritenuti prima più antichi del Cretaceo, se ne trovano altri finora creduti post-cretacei.

Gli argomenti addotti fin dal 1899 ed i nuovi dati stratigrafici e paleontologici ora raccolti mi confermano nel riferimento al Cenomaniano dei calcari di scogliera. Tuttavia sta sempre a questo riguardo il riserbo, già manifestato dal prof. Di Stefano per la serie di Termini-Imerese, ed imposto dalla imperfetta, per quanto progredita, conoscenza dei calcari con chamacee e rudiste d'Italia e dalla mancanza, o non ancora avvenuta scoperta, di strati ad ammoniti in relazione coi sedimenti a facies di scogliera. Lo studio definitivo della fauna abruzzese ha dimostrato, che le sue affinità con quella friulana di Col dei Schiosi sono meno strette di quanto aveva creduto di poter ammettere dapprima. Tuttavia non sono da trascurare: ritroviamo le stesse orbitoline, *Nerita Taramellii* Pir., *Nerita Futtereri* n. f., *Nerinea forojuliensis* Pir., *Monopleura forojuliensis* Pir., *Radiolites macrodon* Pir., *Terquemia forojuliensis* Boehm, e qualche altra forma avvicinabile per confronto a specie della fauna friulana. Se consideriamo che la fauna abruzzese è ricca e che quella friulana non è povera, il numero delle forme comuni è troppo scarso perchè lo si possa considerare come prova di contemporaneità delle due faune, tanto più se si tien conto che, fra queste forme comuni mancano quelle caratteristiche: *Himeraelites* e *Sellaea* della fauna abruzzese, *Caprina* e *Schiosia* di quella friulana. Non è dunque il caso di parlare di sincronismo delle due faune, ma piuttosto della successione nel tempo della seconda alla prima. Un argomento a favore di questa idea lo troviamo nel fatto, che la *Chondrod.* aff. *Munsoni* Hill della fauna di Col de' Schiosi, o più precisamente la *Ch. Joannae* Choffat, è frequente nei monti di Bagno in strati, che riteniamo turoniani e che sono stratigraficamente sovrastanti ai calcari cenomaniani di scogliera.

A proposito della cosidetta fauna di Colle Pagliare, aggiungerò che qualche indizio di essa ritrovammo anche sul versante orientale della R.ª Malopasso sopra S. Felice d'Ocre; dove si raccolse inoltre un frammento di valva inferiore di *Sphaerucaprina*, colla cavità viscerale riempita di calcare con *Orbitolinae*, e genericamente ben caratterizzata dalla disposizione del sistema dei canali, ma specificamente indeterminabile, per quanto possa essere avvicinata, meglio che ad ogni altra, alla *Sph. Woodwardi* Gemm.

2. Alla serie dei calcari con *Nerinea forojuliensis* si sovrappone una zona di calcari compatti bianco-lattei, che contiene sempre, e spesso in gran

numero, degli esemplari di una conchiglia a spirale svolta, con guscio di colore cereo-scuro e che per solito si presenta sulla superficie della roccia, in sezioni ellittiche o subcircolari (pietre ad *anellini* di montanari). Questa roccia, che affiora largamente anche fuori dell'area da noi considerata, nei lavori del sig. Cassetti, del R. Ufficio Geologico, è denominato « calcare a Requienie » ; ed anch'io ritengo, che si tratti realmente di una piccola Chamacea di questo genere, probabilmente una forma nuova, che non posso definire con sicurezza genericamente e specificamente, perchè finora non mi riuscì di isolare nessun esemplare ben caratterizzato. In mancanza di dati paleontologici resta a chiarire, se questa zona faccia parte del Cenomamiano, chiudendone la serie, oppure se debbasi considerarla quale orizzonte inferiore del Turoniano, giacendo essa concordante fra le due serie. Contiene anche delle *Ellipsactiniae* e da essa pare provengano i blocchi di calcare, dai quali il Chelussi estrasse centinaia di esemplari di una *Rhynchonella* (*Rh. Chelussii* n. f.) del gruppo della *Rh. difformis* d'Orb. A questo stesso orizzonte stratigrafico probabilmente appartiene anche la lumachella a *Glauconia* di S. Martino d'Ocre, già creduta titonica, ma che spetta invece al Cretaceo superiore.

3. Alla zona con piccole requienie seguono stratigraficamente dei calcari litologicamente molto simili, bianchi e bianco-giallicci, in banchi e strati, con frequenti zonature di color rosso o roseo. In molti punti la roccia è una vera lumachella per il gran numero di gasteropodi che contiene, quasi sempre di piccole dimensioni, tenacemente compresi nella roccia, e con prevalenza di acteonelle. Presso la cima del monte Le Quartora, certi strati sono ricchissimi e qua e là quasi esclusivamente formati dalle valve delle *Chondrodonta Joannae* Choff. Sulla costiera di Serralunga, di Colle Vallecesca, del Monte, oltre i calcari compatti, marmorei, a piccoli gasteropodi e che si fanno rossicci o rossi in vicinanza dei giacimenti di *Bauxite*, si incontrano dei calcari con radioliti ed ippuriti, difficilmente, al solito, separabili dalla roccia; quei calcari a rudiste che, a quanto sembra, assumono maggior sviluppo più a nord, a Monte Luco presso Aquila, secondo le osservazioni di Chelussi, il quale vi raccolse frammenti di radioliti e biradioliti. In questa serie di calcari è accertata l'esistenza del Turoniano dal riconoscimento di questi fossili:

Chondrodonta Joannae (Choff.).
Vola Dutrujei Coq. var. *Beirensis* Choff.
Vola Fleuriausiana d'Orb.
Vola aequicostata Lmk.
Monopleura Schnarrenbergeri n. f. (= *Monopl. marcida* White, sec. Scharrenberger).
Radiolites f. (gr. dei *Rad. Lefebvrei* Bayle e *Rad. Peroni* Choffat).
Sauvagesia f. (cfr. *Sauv. Sharpei* Bayle).

Hippurites (*Orbignya*) *Requieni* Math.
Nerinea incavata Bronn.
Nerinea uchauxiana d'Orb.
Glauconia Renauxiana (d'Orb.).
Trochactaeon giganteus (Sow.).
Actaeonella Grossouvrei Cossm.

4. I calcari con piccoli gasteropodi, segnatamente quelli più alti nella serie, presentano una ricchezza di foraminiferi e di lithothamni, che li distingue dai calcari inferiori e specialmente da quelli della zona a *Nerinea forojuliensis*, nei quali, eccettuate le orbitoline, i foraminiferi sono assai rari. Sonvi forme riferibili ai generi *Textularia*, *Cristellaria*, *Planispirina* ecc., e, con qualche riserva, ai generi *Dictyoconus* e *Lituonella*; ma è da notare come particolarmente importante la presenza e l'associazione dei generi *Idalina* e *Lacazina* (*Idalina antiqua* (d'Orb.), *Lacazina compressa* (d'Orb.)) proprî, secondo Munier-Chalmas e Schlumberger, dei terreni del Cretaceo superiore dei Pirenei, della Spagna, della Provenza e della Palestina. A costituire la fauna microscopica di questi calcari concorrono anche spicule di spugne e radiolari mal conservati, appena riconoscibili.

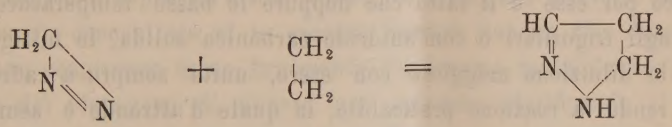
Tra questi calcari ve ne ha uno, che merita particolare menzione; quello, bianchissimo, che affiora presso Pianola e che contiene delle orbitoidi. Orbitoidi piccolissime si trovano anche nei calcari suaccennati a foraminiferi, ma non sono determinabili: invece in questo calcare bianco le orbitoidi sono riconoscibili specificamente. Si riconobbe la *Lepidocyclina Tissoti* Schlumb. e la *Lepidoc. socialis* Leym.; quella, fossile già noto di un calcare di dubbia età senoniana dell'ovest d'Arabia, questa, abbondantemente rappresentata nei terreni cretacei dei dintorni di Gensac e nel Dordoniano della costa di Ternes-Saint-Marcet. Nei suoi caratteri litologici e paleontologici, questo calcare può dirsi identico a quello che si trova alla base della serie eocenica del monte Conero. Ritroviamo dunque qui le traccie delle orbitoidi già notate altrove nel Cretaceo superiore dell'Appennino, e che abbiamo riconosciuto anche nei calcari della stessa età del monte Affilano presso Subiaco.

Chimica. — *Azione dei diazo-idrocarburi grassi sul cianogeno e suoi derivati. I. Cianogeno.* (Parte teoretica). Nota del Corrispondente A. Peratoner e del dott. E. Azzarello.

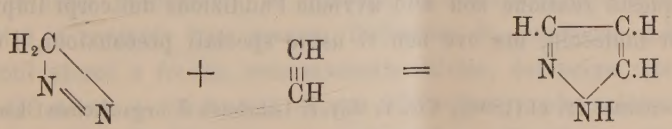
I primi risultati delle presenti ricerche furono resi di ragione pubblica già qualche tempo addietro (1), ma solamente ora ci è possibile di comunicare per esteso i dettagli; e ciò sia per le difficoltà che sorsero nel completamento delle nostre esperienze iniziali, sia perchè nel frattempo essendosi per questo lavoro delineato un piano più ampio, che usciva dai limiti dapprima posti, era più indicato di riunire tutto il materiale sperimentale come in oggi facciamo, sembrando inoltre anche opportuno di attendere l'esito di alcuni altri nuovi contributi (di imminente pubblicazione) che altri sperimentatori nel nostro istituto avevano divisato di arrecare alla chimica del cianogeno, guidati però da premesse affatto indipendenti e da concetti proprî.

Mentre noi dunque nella presente Nota ci occupiamo solamente della reazione fra i diazo-composti grassi ed il *cianogeno gassoso*, le diverse Note che susseguono dànno conto del comportamento del diazo-metano e del diazo-etano con alcuni derivati del cianogeno e permettono d'iniziare una discussione sulle regolarità da un canto e sulle divergenze dall'altro che si manifestano in queste varie reazioni.

I diazo-corpi della serie grassa si addizionano ai composti contenenti sia il legame doppio che quello triplo fra atomi di carbonio fornendo rispettivamente derivati pirazolinici e pirazolici. Così, per dire dei casi più semplici, uno di noi (2) ottenne la pirazolina da diazo-metano ed etilene:



ed H. v. Pechmann (3) aveva preparato prima il pirazolo facendo reagire lo stesso diazo-idrocarburo con l'acetilene:



(1) Rendiconti della Società chimica di Roma, seduta del 10 aprile 1904.
(2) Azzarello, Questi Rendiconti, XIV. (5) 285 (1905).
(3) Berichte, *31*, 2950 (1898).

Ora l'analogia che indubbiamente esiste fra gli aggruppamenti —C≡C— —C≡N e della quale con successo hanno fatto tesoro Hantzsch e Werner (1) nella teoria della isomeria fra le ossime, ci faceva ritenere probabile che i composti contenenti legami multipli fra carbonio e azoto si fossero comportati di fronte ai diazo-idrocarburi alifatici in modo affatto analogo ai composti etilenici ed acetilenici.

I pochi fatti noti nella letteratura invero non darebbero ragione di questo assunto, dappoichè per l'isocianato di fenile, secondo esperienze di v. Pechmann (2) è assai dubbio se si addiziona con diazo-metano; e l'esperienza recente di Palazzo e Carapelle (3) con l'acido cianico libero, che risulta unicamente come acido iso-cianico OC=NH, dimostra che addizione del diazo-composto non ha luogo. Per quel che riguarda poi altri derivati del cianogeno, sempre a dire del Pechmann, che vi accenna appena, l'acido cianidrico (4) fornirebbe soltanto aceto-nitrile, venendo cioè semplicemente eterificato, secondo lo schema:

$$N{\equiv}C{-}H + N_2H_2C = N{\equiv}C{-}CH_3 + N_2$$

che parlerebbe per la formula nitrilica dell'acido, ed il benzo-nitrile resta inalterato in contatto col detto reattivo.

Noi abbiamo innanzi tutto ripetuto le esperienze con benzo-nitrile ed aceto-nitrile, però impiegando invece il diazo-etano, che generalmente reagisce con maggiore energia del diazo-metano (5); abbiamo dovuto convincerci che neppure questa sostanza altera menomamente i nitrili.

Se invece si sperimenta allo stesso modo il cianogeno libero facendo reagire una soluzione eterea satura del gas con diazo-metano (o diazo-etano) in soluzione eterea della media concentrazione consigliata dal Pechmann (2-5 %), si hanno reazioni tanto violente da sembrare quasi esplosioni. Caratteristico per esse è il fatto che neppure le basse temperature, ottenute con miscugli frigoriferi o con anidride carbonica solida, le mitigano molto. Soltanto la diluizione maggiore con etere, unita sempre a raffreddamento energico rende la reazione praticabile, la quale d'altronde è sempre istantanea, come rivela l'immediato scoloramento della soluzione gialla del diazo-composto.

In questa reazione non solo avviene l'addizione dei corpi impiegati, molecola per molecola, ma ove non si usino speciali precauzioni, i diazo-com-

(1) Berichte, *23*, 11 (1890); Cfr. V. Meyer, Lehrbuch d. organischen Chemie, II, Bd., pag. 502.

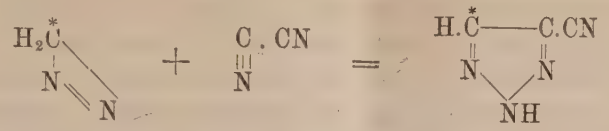
(2) Berichte, *28*, 861 (1895).

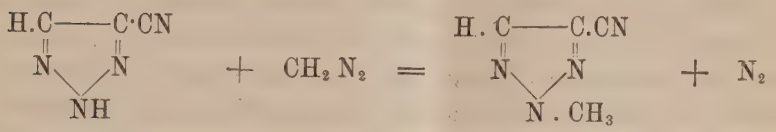
(3) Gazz. chim. ital., *37*, I, 184 (1907).

(4) Berichte, *28*, 857 (1895).

(5) Peratoner e Azzarello, questi Rendiconti, XV, (5) 142 (1906).

posti eterificano di preferenza le piccole quantità di prodotto di addizione formatosi in un primo tempo, secondo le seguenti due equazioni :

I) 

II) 

Le sostanze ottenute, come mostrano questi schemi, sono da considerarsi come ciano-derivati dell'*oso-triazolo* descritto per la prima volta da v. Pechmann (¹). Difatti si comportano come nitrili, dando nella saponificazione con potassa alcoolica, o meglio con acidi minerali diluiti, acidi osotriazol-carbonici o gli eteri corrispondenti con l'alchile legato all'azoto. Il nitrile preparato secondo l'equazione I si trasforma così nell'acido osotriazolcarbonico dal punto di fusione 211°, identico a quello ottenuto dal Pechmann (²), identità che anche meglio viene assodata dallo studio di alcuni sali e dalla sua decomposizione in anidride carbonica e *oso-triazolo*.

La presenza degli alchili legati all'azoto nei prodotti eterificati venne poi dimostrata per mezzo di determinazioni quantitative di azo-alchile col metodo di Herzig e Meyer (³).

Questi prodotti di eterificazione furono dapprima gli unici che potemmo isolare nella cennata reazione. Essi si formano altresì e costituiscono l'unico prodotto di reazione quando si faccia gorgogliare cianogeno gassoso in soluzione eterea ben raffreddata di diazo-idrocarburo, od ugualmente quando, viceversa, si limiti la quantità di diazo-composto facendone gocciolare lentamente la soluzione sopra un'altra, fredda, di cianogeno in etere, per quanto quest'ultima sia concentrata ed in eccesso. Sembra dunque che diazo-metano e diazo-etano reagiscano meno facilmente sul legame multiplo tra l'azoto e il carbonio del cianogeno di quanto non agiscano eterificando il derivato osotriazolico una volta che questo sia già formato.

Per preparare quindi i nitrili non eterificati trovammo unico mezzo ridurre a minime proporzioni la quantità di diazo-composto mentre la si faceva venire a contatto con eccesso fortissimo di cianogeno. Adoperando cioè soluzioni eteree e fredde, estremamente diluite, del primo (circa 1 in 800-1000 di etere) e versandovi di un solo colpo grande eccesso di soluzione eterea concentrata di cianogeno, anch'essa ben raffreddata, restava molto

(¹) Annalen der Chemie, *262*, 320 (1891).
(²) Ibidem, pag. 317-9.
(³) Monatshefte, f. Ch., *15*, 613 (1894).

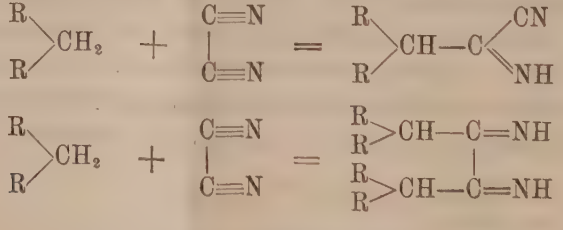
limitato lo svolgimento di azoto indicante l'eterificazione del derivato triazolico, mentre contemporaneamente il liquido giallo si decolorava. I prodotti della reazione infine si rapprendevano in massa solida (nitrile non eterificato) impregnata da olio (nitrile eterificato) il quale veniva separato spremendo e cristallizzando il solido da benzolo. È superfluo aggiungere che al prodotto di eterificazione si può giungere facilmente dal nitrile solido puro.

Secondo gli schemi sopra riportati bisogna ammettere, come del resto già nella sintesi citata del pirazolo ed in altri casi simili, che nell'addizione del diazo-metano l'idrogeno del suo atomo di carbonio metilenico, sopra segnato con *, passi all'azoto spostandosi conseguentemente il doppio legame. Nel caso poi che si adoperi diazo-etano, si ottengono composti omologhi a quelli dianzi cennati, in cui il metile è legato al carbonio segnato da asterisco.

Su due punti principali vogliamo ancora soffermarci brevemente, che riguardano l'uno il modo nel quale si legano gli atomi nella nostra reazione, l'altro, il differente comportamento dei due gruppi cianici del cianogeno. *A priori* non si sarebbe potuto prevedere quale dei due triazoli isomeri avesse preso origine da una reazione di addizione, cioè, se derivati dell'osotriazolo del Pechmann, o del pirro-diazolo di Bladin; questi ultimi secondo lo schema seguente in cui azoto del cianogeno uniscesi col carbonio del diazo-metano:

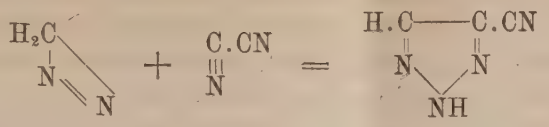
Però essendosi riscontrato come unico prodotto della reazione un osotriazolo in cui i tre atomi di azoto sono vicinali, siamo evidentemente di fronte ad una sintesi per unione diretta di atomi di azoto provenienti da prodotti diversi (Stickstoff-synthese).

È questo un caso di sintesi non molto frequente e, per quanto sappiamo, il primo che si osserva per il cianogeno libero; questo si addiziona è vero in varie reazioni con altri composti metilenici, ma l'unione avviene solamente fra l'atomo di carbonio metilenico e quello del cianogeno, mentre l'azoto del cianogeno non vi prende parte. Così per citare un interessante esempio descritto recentemente da W. Traube (1) l'addizione avviene pure con composti metilenici del tipo dell'etere acetacetico ottenendosi due gruppi di sostanze:



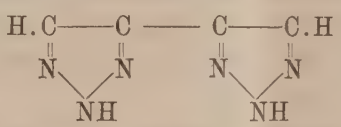
(1) Annalen der Chemie *332*, 104 (1904).

La nostra reazione non è in disaccordo con queste esperienze dappoichè lo schema di essa



fa rilevare che è avvenuta del pari unione del metilene del diazo-composto con l'atomo di carbonio del cianogeno, ma vi è di più caratteristica la facilità con cui i tre atomi di azoto vengono a disporsi in catena. Ciò è senza dubbio dovuto alla straordinaria energia con la quale avviene la reazione ed alla stabilità del prodotto eterociclico cui si perviene.

Quanto ai due gruppi cianici del cianogeno gassoso è notevole che uno solo di essi prende parte alla reazione di addizione mentre per la formula comunemente attribuita a questo gas si sarebbe attesa la formazione di un composto a due nuclei triazolici saldati per atomi di carbonio:



Questo fatto, invero sorprendente, potrebbe pel primo momento far pensare ad una costituzione diversa dei due gruppi cianici uniti insieme, tanto più che non è isolato ma che con esso hanno riscontro esperienze analoghe: così ad esempio il cianogeno addiziona una sola molecola di alcool quando è trattato con cianuro di potassio acquoso-alcoolico (1) ed anche nella reazione di Grignard (2) il comportamento del cianogeno è analogo. Infatti il joduro di magnesio-etile si addiziona ad un solo dei gruppi cianici fornendo un mono-chetone simmetrico in luogo di un α-dichetone.

Ma per giungere ad una diversa struttura dei due gruppi Cy bisognerebbe rievocare la formula indicata in via d'ipotesi dal Nef (3) come una delle possibili per uno dei tre tipi di cianogeno isomeri, cioè quella del ciano-isocianogeno contenente un atomo di carbonio tetravalente ed uno bivalente

$$N \equiv C - N = C$$

La facilità con cui l'atomo di carbonio bivalente prende parte alle reazioni ed in ispecie è capace di addizionare altri corpi, permetterebbe in allora di fare attribuire alla presenza di un tale atomo nel cianogeno la capacità di questo corpo di reagire solamente con una parte della molecola.

Però simile ipotesi di fronte a tutto il comportamento chimico del cianogeno gassoso non è in alcun modo sostenibile; ed anzi non può non arre-

(1) Annalen der Chemie *287*, 280 (1895).
(2) Blaise, Compt. rend., *132*, 40 (1901).
(3) Annalen der Chemie *287*, 266 (1895).

care meraviglia che ancora in quest'anno (1) viene data come unica possibile la formula di di-iso-cianogeno C = N —— N = C senza appoggio veruno di esperienze, nè con deduzioni veramente plausibili, laddove lo stesso Nef già aveva ritenuto tale struttura come inammissibile non dovendosi il cianogeno considerare come altro che ossalo-nitrile (2).

Anche uniformandosi all'opinione invalsa quasi generalmente che cioè i cianuri metallici sono da considerarsi come veri iso-cianuri, non bisogna dimenticare in quale modo il cianogeno da essi prende origine: le temperature cui bisogna giungere per decomporre ad es. il cianuro mercurico sono tanto elevate che necessariamente nelle molecole del gas che si sviluppa gli atomi devono prendere l'assestamento più stabile possibile, in cui viene a sparire quella speciale forma di energia latente dell'atomo di carbonio bivalente sicchè atomi di tal natura devono ad ogni modo passare a tetravalenti. Questo modo di vedere è confortato dall'esperienze note sulle carbilammine (3) le quali pel solo riscaldamento (a partire da 140°) si trasformano parzialmente in nitrili, proporzionatamente alle temperature crescenti a cui si opera e subiscono intiero questo mutamento quando l'operazione è eseguita direttamente a temperature elevate (240°).

Non abbiamo poi bisogno d'insistere molto sui numerosi fatti già ben noti che provano l'equivalenza dei due gruppi cianici nel cianogeno ed il legame esistente fra i due atomi di carbonio, per escludere la formula del ciano-isocianogeno o ciano-carbilammina: N ≡ C —— N:C. Citeremo solamente esperienze che avvengono a basse temperature alle quali non si ammettono trasposizioni, come le saponificazioni in cui non si forma traccia di acido formico, ma unicamente acido ossalico; e poi le reazioni di addizione con l'idrogeno solforato (4), con le ammine aromatiche (5), con l'idrossilammina (6), con l'etilato sodico alcoolico (7) nelle quali costantemente intervengono due molecole del reattivo conducendo a derivati della serie ossalica.

A queste esperienze vengono ad aggiungersi quelle sopra da noi descritte e che come fu detto avvengono a temperature notevolmente inferiori a 0°. La formula normale del cianogeno ed il legame esistente fra i due atomi di carbonio son dimostrati dal fatto che mentre uno di questi atomi prende parte alla formazione del nucleo osotriazolico, l'altro rimane sotto forma di gruppo nitrilico legato a carbonio, come è in modo non dubbio assodato dalla susseguente saponificazione ad acido ozotriazol-3-carbonico.

(1) Obermiller, Journ. f. prakt. Ch. *75*, 43 (1907).
(2) L. c.
(3) Guillemard, Bulletin *37*, 1. (4) 269 (1907).
(4) Annalen der Chemie *38*, 315.
(5) Annalen der Chemie *66*, 129; Journ. f. prakt. Ch. *35*, 513 (1887).
(6) Berichte *22*, 1931 (1889).
(7) Annalen der Chemie *287*, 280 (1895),

Al contrario si andrebbe incontro a serie difficoltà ove si volesse supporre nel cianogeno la presenza anche di un sol gruppo isocianico. Innanzi tutto invocandosi questo dovrebbesi ammettere che l'addizione del diazo-idrocarburo avvenga in un primo tempo all'atomo di carbonio bivalente, ma non si saprebbe certo spiegare, anche con una trasposizione ed uno spostamento dei doppî legami, in qual modo da un tale prodotto di passaggio si possa giungere ad un osotriazolo che porta poi un gruppo nitrilico attaccato al carbonio del nucleo. E simili obiezioni potrebbero sempre farsi, in qualunque altro modo si voglia interpretare la reazione, supponendosi i due gruppi cianici non costituiti ugualmente.

Noi non ci saremmo davvero dilungato tanto su questo argomento se non ci fosse sembrato necessario di confutare col risultato di esperienze le recenti asserzioni di Obermiller sulla formula del cianogeno.

Resta tuttavia a chiarire perchè delle due parti simmetriche della molecola una sola addiziona il diazo-idrocarburo. Ora come all'esordio fu notato, i nitrili, acetonitrile, benzonitrile, secondo le esperienze di v. Pechmann, da noi ripetute anche con diazo-etano, sono inerti di fronte al reattivo detto. Sembra che il gruppo cianico, quando rimane unito ad un radicale organico, abbia perduto la facoltà di reagire sul diazo-composto e tale comportamento non si limiterebbe ai soli nitrili in cui il legame fra il radicale ed il gruppo nitrilico è diretto, ma pare che si estenda anche a quei composti in cui questa unione del radicale avviene per un atomo di zolfo come intermediario. Esperienze che in proposito sono istituite dal dott. Palazzo, e che saranno quanto prima terminate, dimostrano chiaramente questo asserto.

Ora nel caso nostro è un nitrile precisamente il primo prodotto che dal cianogeno si forma, e come tutti gli altri derivati di questa classe esso non è ulteriormente alterato neppure da eccesso di diazo-metano o diazo-etano, se si fa astrazione dalla semplice eterificazione che subisce il gruppo immidico del nucleo osotriazolico.

I diazo-idrocarburi grassi sono del resto gli unici composti che producono la reazione tanto energica sopra descritta. Alcune esperienze con l'etere diazo-acetico ci hanno dimostrato che questa sostanza è completamente inerte, e ciò non solamente di fronte al cianogeno libero, ma anche con quei derivati del cianogeno che dànno del resto prodotti di addizione con diazo-metano. Come si rileverà dalla Nota terza sono questi i derivati alogenati del cianogeno.

Fisica matematica. — *Sull'equazione differenziale* $\Delta_2 u + \lambda u = 0$. Nota di Luciano Orlando, presentata dal Corrispondente T. Levi-Civita.

Noi vogliamo trattare una questione che, nelle sue linee generali, è abbastanza conosciuta (1); ma la semplicità del metodo che qui potremo adoperare conferisce forse opportunità all'esposizione di queste poche idee.

Indichiamo con τ un campo d'estensione finita, per esempio una porzione di piano, e con σ il suo contorno. Misuri R il raggio del minimo circolo nell'interno del quale si può racchiudere tutto il campo τ: è chiaro che questo circolo è unico, perchè, se ne esistessero due, diversamente posti, il campo τ entrerebbe nella regione comune a due circoli uguali, dunque anche in un circolo di estensione minore.

Avremo bisogno di richiamare la seguente formula di Green

$$(I) \qquad 2\pi\varphi = \int_\sigma \varphi \frac{d}{dn}\left(\log\frac{1}{r} - G\right) d\sigma - \int_\tau \left(\log\frac{1}{r} - G\right) \Delta_2 \varphi \, d\tau ,$$

dove G è la *funzione di Green*, cioè quella funzione monodroma, finita e continua in tutto il campo τ, la quale verifica l'equazione $\Delta_2 G = 0$ in ogni punto interno al campo, e l'equazione $G = \log\frac{1}{r}$ in ogni punto del contorno σ (2). La funzione φ è, sotto note restrizioni, una funzione arbitraria, e gli altri simboli che figurano nella (I) sono abbastanza conosciuti perchè noi possiamo evitare di darne la spiegazione.

Noi vogliamo, dopo questa premessa, considerare l'equazione differenziale

$$(1) \qquad \Delta_2 u + \lambda u = 0 ,$$

dove λ è una costante (reale o complessa). Quest'equazione ha molta importanza in fisica matematica; ed è un notevole problema, d'immediata applicazione fisica, quello di trovare i *casi d'eccezione* relativi a λ, cioè quei valori di λ, tali che una funzione u, nulla in ogni punto di σ, e vincolata in ogni punto interno a τ dalla (1), *e da condizioni come quelle*

(1) Schwarz, *Integration der part. Differentialgleichung* $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + pu = 0$ *unter vorgeschribenen Bedingungen*, Abhand. Berlin, 1890.

(2) Alcuni autori definiscono come qui la funzione di Green; V. per es. Cesàro: *Introduz. alla teoria mat. dell'elasticità*; Marcolongo: *Teoria mat. dell'equilibrio dei corpi elastici*. Altri autori chiamano *funzione di Green* ciò che qui chiameremmo $G + \log r$. V. per. es. Riemann-Weber, *Die part. Differentialgleichungen der math. Physik*.

che valgono per φ *nella* (I), possa *non* essere in tutto il campo τ identicamente nulla (1). La ricerca di questi valori speciali di λ è un problema di lunga e difficile risoluzione. Alcune nuove teorie molto efficaci, contenute in recenti studî (2), lasciano trattare sistematicamente questo problema; ma noi vogliamo limitarci a una ricerca molto più semplice: vogliamo cioè determinare un campo di numeri complessi (cerchio col centro nell'origine), tale che, per ogni valore di λ ivi contenuto, l'unica soluzione della (1), corrispondente a $u = 0$ in ogni punto del contorno σ, sia $u = 0$ in ogni punto del campo τ.

Il raggio di questo cerchio, così come noi lo determineremo, sarà $= \frac{4}{R^2}$, dove per R vale la definizione dianzi data.

Supponiamo dunque che u sia nulla in ogni punto di σ. La formula (I), applicata alla funzione u, e l'equazione (1), lasciano scrivere

$$2\pi u = \lambda \int_\tau \left(\log \frac{1}{r} - G \right) u d\tau . \tag{2}$$

Intanto stabiliremo alcune relazioni che ci saranno utilissime. Descriviamo intorno al polo ($r = 0$) un piccolo cerchio, tutto contenuto nel campo τ; ed osserviamo che, se il cerchio è abbastanza piccolo, la funzione $\log \frac{1}{r} - G$ è certamente positiva sulla circonferenza di questo cerchio; ma è anche nulla sul contorno σ, dunque, per note proprietà delle soluzioni della $\Delta_2 = 0$, si può subito asserire che $\log \frac{1}{r} - G$ è una funzione positiva nel campo interno a τ: essa poi tende a $+\infty$ nel polo.

Ora chiamiamo ϱ il raggio vettore misurato a partire dal centro del circolo dianzi definito che ha per raggio R. La funzione ϱ^2 sarà monodroma finita e continua nell'interno di τ, e potrà figurare al posto di φ nella formula (I). Sarà anche $\Delta_2 \varrho^2 = 4$, come è chiaro.

Supponiamo ancora che H sia una funzione, atta a figurare come φ nella (I), e tale che in ogni punto di τ verifichi l'equazione $\Delta_2 H = 0$, e in ogni punto di σ l'equazione $H = \varrho^2$. La formula (I), applicata alla fun-

(1) Vedere per es. Riemann-Weber, libro citato, vol. 2°, cap. 14°.

(2) Alludiamo ai recenti lavori di D. Hilbert e della sua scuola. Da tali lavori si è avuta nuova luce in questo campo di ricerche. Nella notevole Memoria del sig. Erhard Schmidt (*Entwicklung willk. Functionen nach Systemen vorgeschriebener*, Inaug. Dissert. Göttingen), a pag. 9, § 5, è contenuta una formula, che, paragonata colla nostra (4), condurrebbe a una limitazione come la (5): si troverebbe $|\lambda| < \frac{2}{\pi R^2}$. Qui, in questo caso molto particolare, noi abbiamo potuto trovare una limitazione più vantaggiosa.

zione $H - \varrho^2$, lascia scrivere

$$2\pi(H - \varrho^2) = 4\int_\tau \left(\log\frac{1}{r} - G\right) d\tau, \tag{3}$$

perchè, come abbiamo detto, è $\Delta_2 \varrho^2 = 4$. Ma, per le proprietà dianzi richiamate sulle soluzioni della $\Delta_2 = 0$, la funzione H non può avere massimi e minimi interni a τ, dunque in tale campo non è mai negativa e non supera il massimo R^2.

Ma allora dalla formula (3) si deduce subito (1)

$$\int_\tau \left(\log\frac{1}{r} - G\right) d\tau < \frac{\pi R^2}{2}. \tag{4}$$

Giova rammentarsi che la funzione sotto l'integrale è positiva: dopo ciò vedremo che la relazione (4) ci sarà molto utile.

Supponiamo ora che sia

$$|\lambda| = \frac{4\alpha}{R^2}, \tag{5}$$

dove α è un numero positivo fisso < 1. Vediamo come quest'ipotesi ci porta rapidamente ad affermare che la funzione u dev'essere nulla in ogni punto di τ.

Facciamo, invece, l'ipotesi che esista una funzione u, diversa da zero, la quale abbia le proprietà dianzi ammesse; e sia U il limite superiore di $|u|$ nell'interno del campo τ.

Un ragionamento di successive approssimazioni ci condurrà a quello che vogliamo dimostrare. Poniamo

$$2\pi(u + \varepsilon_1) = 0.$$

L'errore

$$\varepsilon_1 = -\frac{\lambda}{2\pi}\int_\tau \left(\log\frac{1}{r} - G\right) u\, d\tau,$$

che in tal modo facciamo nella determinazione di u, verifica, per le cose dianzi esposte, la relazione

$$|\varepsilon_1| < \alpha U.$$

Se, come seconda approssimazione, poniamo

$$2\pi(u + \varepsilon_2) = \lambda\int_\tau \left(\log\frac{1}{r} - G\right)(u + \varepsilon_1)\, d\tau = 0,$$

(1) Se, invece di considerare il circolo di raggio R, avessimo, per esempio, considerato una striscia d'ampiezza X, racchiudente il campo τ; allora parlando della funzione x^2 invece che dalla funzione $\varrho^2 = x^2 + y^2$, saremmo giunti alla limitazione $\int_\tau \left(\log\frac{1}{r} - G\right) d_\tau < \pi\frac{X^2}{4}$. Si presenta anche facile il caso intermedio di un'ellisse; etc.

il nuovo errore

$$\varepsilon_2 = \frac{\lambda}{2\pi}\int_\tau \left(\log\frac{1}{r} - \mathrm{G}\right)\varepsilon_1\, d\tau\,,$$

verifica analogamente la relazione

$$|\varepsilon_2| < \alpha\,|\varepsilon_1| < \alpha^2\,\mathrm{U}.$$

Continuando vedremo che, in generale, l'errore

$$\varepsilon_\nu = \frac{\lambda}{2\pi}\int_\tau \left(\log\frac{1}{r} - \mathrm{G}\right)\varepsilon_{\nu-1}\, d\tau\,,$$

ottenuto ponendo

$$2\pi(u+\varepsilon_\nu) = \lambda\int_\tau \left(\log\frac{1}{r} - \mathrm{G}\right)(u+\varepsilon_{\nu-1})\, d\tau = 0\,,$$

verifica la relazione

$$|\varepsilon_\nu| < \alpha\,|\varepsilon_{\nu-1}| < \cdots < \alpha^\nu\,\mathrm{U}.$$

Evidentemente α^ν tende a zero per ν infinito, dunque l'errore ε_ν tende a zero. Possiamo subito dedurne che, finchè valga la (5), non è possibile che la funzione u differisca da zero.

Lo stesso metodo di approssimazioni successive ci fa trovare, sempre che valga la (5), l'unico integrale u della (1). Giungiamo così allo sviluppo in serie

$$(6)\quad \begin{cases} 2\pi u(x\,,y) = \mathrm{F}(x\,,y) + \lambda\displaystyle\int_\tau \left(\log\frac{1}{r} - \mathrm{G}\right)\mathrm{F}(\eta\,,\xi)\, d\tau \\ \qquad\qquad + \lambda^2\displaystyle\int_\tau \left(\log\frac{1}{r} - \mathrm{G}\right)\left[\int_\tau \left(\log\frac{1}{r} - \mathrm{G}\right)\mathrm{F}(\xi_1\,,\eta_1)\, d\tau_1\right] d\tau \\ + \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \end{cases}$$

dove la funzione F è data da

$$\mathrm{F}(x\,,y) = \int_\sigma u\,\frac{d}{dn}\left(\log\frac{1}{r} - \mathrm{G}\right) d\sigma\,,$$

e negl'integrali in $d\tau$ le funzioni r e G sono funzioni di $x\,,y\,;\,\xi\,,\eta$; negli altri integrali in $d\tau_1$ sono funzioni di $\xi\,,\eta\,;\,\xi_1\,,\eta_1$; e negli altri in $d\tau_\nu$ sono funzioni di $\xi_{\nu-1}\,,\eta_{\nu-1}\,;\,\xi_\nu\,,\eta_\nu$.

Riepilogando, noi abbiamo determinato, nel piano complesso, un circolo col centro nell'origine, tale che nel suo interno non possono cadere valori speciali di λ, Il raggio di questo circolo è tanto più grande quanto più piccolo è il raggio R del minimo circolo che racchiude τ. Nelle vibrazioni delle membrane elastiche, il cosiddetto *tono fondamentale* (1) corrisponde

(1) Riemann-Weber, libro citato, vol. 2°, § 97 e seg.

al più piccolo valore speciale di λ: se la membrana è molto piccola, si deduce che questo valore dovrà essere molto grande.

Per un valore determinato di λ, se il campo τ è molto piccolo, la funzione u, vincolata da (1), è determinata dai suoi valori al contorno. In tale caso, sempre che si ammetta una notevole piccolezza del campo, lo sviluppo (6) può fermarsi, con sufficiente approssimazione, a pochi termini: bisognerà peraltro conoscere per il campo τ, in forma abbastanza comoda, la funzione di Green.

Fisica matematica. — *Nuova risoluzione di un problema fondamentale della teoria dell'elasticità.* Nota di Tommaso Boggio, presentata dal Corrispondente T. Levi-Civita.

L'Analisi moderna si è accresciuta, in questi ultimi anni, dei metodi di risoluzione delle equazioni integrali lineari. Fra gli autori che hanno studiato questo problema, mi limiterò a citare Fredholm, che nella meravigliosa Memoria: *Sur une classe d'équations fonctionnelles* (Acta Mathematica, t. 27, a. 1903) ha trovato, con mezzi assai elementari, una formola semplice per la risoluzione dell'equazione integrale:

$$\varphi(x) - \lambda \int_a^b f(x, y)\, \varphi(y)\, dy = \psi(x), \tag{1}$$

ove $\varphi(x)$ è la funzione incognita, λ è una costante, ed $f(x, y)$, $\psi(x)$ sono funzioni date, regolari nell'intervallo (a, b).

Come osserva Fredholm, la risoluzione della precedente equazione contiene, come caso particolare, la risoluzione dell'equazione integrale abeliana:

$$\int_a^b f(x, y)\, \varphi(y)\, dy = \psi(x). \tag{2}$$

La Memoria di Fredholm ha dato origine ad una lunga serie di importanti lavori, pubblicati da varî autori (Hilbert, Picard, Schmidt, Plemelj, ecc.). i quali ne hanno fatto delle applicazioni all'Analisi e alla Fisica-matematica.

Se si osserva poi che quasi tutti i problemi statici di Fisica-matematica possono essere ridotti alla risoluzione di equazioni integrali, del tipo (1) o (2), si comprende quale progresso abbiano apportato i risultati di Fredholm alla Fisica-matematica.

Nei lavori di Hilbert (1), l'equazione (2) è chiamata equazione integrale di *1ª specie*, e la (1) equazione integrale di *2ª specie*. Egli chiama inoltre

(1) *Grundzüge einer allgemeinen Theorie der linearen Integralgleichungen* (Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, a. 1904 e seg.).

Kern dell'equazione integrale, la funzione data $f(x, y)$, vocabolo che converrà tradurre con *nucleo*.

Per certi valori di λ l'equazione omogenea:

$$\varphi(x) - \lambda \int_a^b f(x, y)\, \varphi(y)\, dy = 0 \tag{3}$$

ha delle soluzioni $\varphi(x)$ non identicamente nulle; questi valori di λ sono chiamati da Hilbert *Eigenwerte*, e queste funzioni $\varphi(x)$ *Eigenfunctionen*: io tradurrò questi vocaboli rispettivamente con *autovalori* e *autofunzioni*. Queste denominazioni, suggeritemi dal prof. Levi-Civita, sono più semplici delle ordinarie: *valori eccezionali o singolari, soluzioni eccezionali o singolari (o fondamentali)*, e rispecchiano bene le denominazioni di Hilbert (1).

Per quanto riguarda la teoria dell'elasticità, ricorderemo che la risoluzione del problema di *determinare la deformazione di un solido elastico, per dati spostamenti superficiali*, è stata ricondotta in varî modi alla risoluzione di un sistema di *tre* equazioni integrali (2), del tipo di Fredholm.

In questa Nota, con procedimento completamente diverso, e pure assai semplice, ottengo la riduzione del problema suddetto alla risoluzione di *una* sola equazione integrale del tipo di Fredholm, nella quale la funzione incognita è la dilatazione cubica e il nucleo è una funzione finita, continua e simmetrica (3). Supponiamo soltanto di saper risolvere il problema di Dirichlet per il campo che si considera, problema che, a sua volta, può notoriamente essere ridotto alla risoluzione di un'equazione integrale.

Aggiungerò anche che il metodo qui adoperato è una ovvia estensione di quello che ho esposto, or non è molto, nel caso di una sfera elastica (4); in questo caso infatti la dilatazione cubica soddisfa ad un'equazione integrale

(1) Sarebbe assai opportuno adottare una denominazione unica: questa breve questione potrà venire discussa nel prossimo Congresso matematico di Roma.

(2) Fredholm, *Solution d'un problème fondamental de la théorie de l'élasticité* (Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik, B, 2, a. 1905); Lauricella, *Sull'integrazione delle equazioni dell'equilibrio dei corpi elastici isotropi* (Rendiconti della R. Accademia dei Lincei. serie 5ª, vol. XV, aprile 1906), è anche utile consultare le Note del giugno e luglio dello stesso anno; Marcolongo, *La teoria delle equazioni integrali e le sue applicazioni alla Fisica-matematica*, id. id., vol. XVI, maggio 1907). Nella Nota recentissima: A. Korn, *Sur un problème fondamental dans la théorie de l'elasticité* (Comptes Rendus, tome CXLV, 16 juillet 1907), è annunziata una nuova soluzione del problema in questione.

(3) Invece nei lavori ora citati, i nuclei non sono simmetrici, inoltre hanno un punto di infinito di 1° ordine nel campo, ciò che dà luogo a qualche complicazione nella risoluzione delle equazioni integrali.

(4) Boggio, *Sulla deformazione di una sfera elastica isotropa* (Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, vol. XLI, a. 1906).

particolarissima (triviale), dalla quale si passa immediatamente ad un'equazione differenziale ordinaria di 1° ordine.

Esso metodo vale pure nel caso di quante si vogliano variabili, e permette perciò di *determinare la deformazione di una piastra elastica piana, il cui contorno è sollecitato da forze agenti nel suo piano, conoscendo la deformazione del contorno stesso.*

Poichè inoltre è noto che il problema della determinazione della funzione biarmonica in un'area piana, che assume sul contorno, colla sua derivata normale, valori assegnati, si può considerare come un caso particolare del precedente, così potremo affermare di saper risolvere pure il problema di *determinare gli spostamenti trasversali di una piastra elastica, piana, incastrata, soggetta a date forze agenti su di essa.*

Questo problema può, del resto, esser risolto in altro modo, come mostrerò prossimamente.

1. Premettiamo anzitutto una formola, che ci sarà utilissima per la questione che vogliamo risolvere.

Indichiamo con S un solido limitato da una superficie σ e cerchiamo l'integrale u delle equazioni:

$$(4)\quad \begin{cases} \Delta_2 u + k\dfrac{d\theta}{dx} = 0\,, & (\text{in S}) \\ u = \varphi\,, & (\text{su } \sigma)\,, \end{cases} \qquad \left(\Delta_2 = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}\right)$$

ove k indica una costante, θ una funzione regolare in S, e φ una funzione data nei punti di σ.

Si ha, com'è noto:

$$u(x\,,y\,,z) = \mathrm{F}(x\,,y\,,z) + \\ + \frac{k}{4\pi}\int_{\mathrm{S}} \mathrm{G}(x\,,y\,,z\,;\,\xi\,,\eta\,,\zeta)\,\frac{d\theta(\xi\,,\eta\,,\zeta)}{d\xi}\,d\mathrm{S}\,, \quad (d\mathrm{S} = d\xi\,d\eta\,d\zeta)$$

ove F indica la funzione armonica in S e che su σ coincide con φ, e G è l'ordinaria funzione di Green (1) per il campo S.

Integrando per parti risulta:

$$u(x\,,y\,,z) = \mathrm{F}(x\,,y\,,z) - \frac{k}{4\pi}\int_{\mathrm{S}} \frac{d\mathrm{G}(x\,,y\,,z\,;\,\xi\,,\eta\,,\zeta)}{d\xi}\,\theta(\xi\,,\eta\,,\zeta)\,d\mathrm{S}\,.$$

(1) Con questa denominazione ho seguito Poincaré, Dini, Volterra, ecc.; qualche autore chiama invece funzione di Green quella che io indico con Γ e che chiamo *funzione preliminare di Green.* Sarebbe bene adottare una denominazione unica; come anche un simbolo unico per il parametro differenziale secondo, che alcuni autori indicano con Δ, altri con ∇^2, ecc. Speriamo che nel prossimo Congresso di Roma si risolvano queste piccole questioni.

Ora si può scrivere:

$$G = \frac{1}{r} - \Gamma ,$$

ove r è la distanza dei punti (x, y, z), (ξ, η, ζ) e Γ è la funzione preliminare di Green, la quale è armonica in S, e su σ coincide con $\frac{1}{r}$.

Sostituendo e notando che: $\frac{d\frac{1}{r}}{d\xi} = -\frac{d\frac{1}{r}}{dx}$, risulta:

$$(5)\quad u(x,y,z) = F(x,y,z) + \frac{k}{4\pi}\frac{d}{dx}\int_S \frac{\theta dS}{r} + \frac{k}{4\pi}\int_S \frac{d\Gamma(x,y,z;\xi,\eta,\zeta)}{d\xi}\theta dS ,$$

che è la formola che volevamo ottenere. Essa corrisponde alla (3) della mia Nota citata.

2. Ciò premesso supponiamo che il volume S sia occupato da un solido elastico, isotropo, non soggetto a forze di massa.

Si tratta allora di determinare la deformazione di S, conoscendo la deformazione subita dalla superficie σ.

Denotando con u, v, w le componenti dello spostamento di un punto qualunque di S, dovranno essere soddisfatte, in S, le equazioni indefinite:

$$(6)\quad \Delta_2 u + k\frac{d\theta}{dx} = 0 \ , \ \Delta_2 v + k\frac{d\theta}{dy} = 0 \ , \ \Delta_2 w + k\frac{d\theta}{dz} = 0 ,$$

$$(7)\quad \theta = \frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} ,$$

ove k è una costante, e nei punti di σ le equazioni ai limiti:

$$(8)\quad u = \varphi_1 \ , \ v = \varphi_2 \ , \ w = \varphi_3 ,$$

$\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ essendo funzioni finite e continue, date nei punti di σ.

Il procedimento più spontaneo che ora si presenta, consiste nel riguardare provvisoriamente come nota la dilatazione cubica θ, e quindi determinare separatamente u, v, w mediante le equazioni (6), (8); sostituendo poi nella (7) si avrà un'equazione contenente la sola funzione incognita θ.

Ritenendo dunque nota la θ, le equazioni (6), (8) sono dello stesso tipo delle (4), perciò applicando la (5) avremo:

$$(9)\quad \begin{cases} u(x,y,z) = F_1(x,y,z) + \frac{k}{4\pi}\frac{d}{dx}\int_S \frac{\theta dS}{r} + \frac{k}{4\pi}\int_S \frac{d\Gamma}{d\xi}\theta dS \\ v(x,y,z) = F_2(x,y,z) + \frac{k}{4\pi}\frac{d}{dy}\int_S \frac{\theta dS}{r} + \frac{k}{4\pi}\int_S \frac{d\Gamma}{d\eta}\theta dS \\ w(x,y,z) = F_3(x,y,z) + \frac{k}{4\pi}\frac{d}{dz}\int_S \frac{\theta dS}{r} + \frac{k}{4\pi}\int_S \frac{d\Gamma}{d\zeta}\theta dS , \end{cases}$$

in cui F_1, F_2, F_3 sono le funzioni armoniche in S e che su σ coincidono rispettivamente con $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$.

È chiaro che il sistema delle (6), (8), (7) è equivalente al sistema delle (9), (7).

Sostituendo nella (7) si ha:

$$\theta = \frac{dF_1}{dx} + \frac{dF_2}{dy} + \frac{dF_3}{dz} + \frac{k}{4\pi} \Delta_2 \int_S \frac{\theta dS}{r} + \\ + \frac{k}{4\pi} \int_S \left(\frac{d^2\Gamma}{dx\, d\xi} + \frac{d^2\Gamma}{dy\, d\eta} + \frac{d^2\Gamma}{dz\, d\zeta} \right) \theta dS ;$$

ponendo:

$$\Phi = \frac{dF_1}{dx} + \frac{dF_2}{dy} + \frac{dF_3}{dz} ,$$

e applicando il teorema di Poisson, avremo l'equazione:

$$(10) \qquad (k+1)\,\theta = \Phi + \frac{k}{4\pi} \int_S \left(\frac{d^2\Gamma}{dx\, d\xi} + \frac{d^2\Gamma}{dy\, d\eta} + \frac{d^2\Gamma}{dz\, d\zeta} \right) \theta dS ,$$

che corrisponde alla (9) della mia Nota citata.

Se k è diverso da -1, la (10) può scriversi:

$$(11) \qquad \theta - \lambda \int_S \left(\frac{d^2\Gamma}{dx\, d\xi} + \frac{d^2\Gamma}{dy\, d\eta} + \frac{d^2\Gamma}{dz\, d\zeta} \right) \theta dS = \frac{1}{k+1} \Phi ;$$

$$\left(\lambda = \frac{k}{4\pi(k+1)} \right)$$

essa è un'equazione integrale, assai semplice, del tipo di Fredholm. Il nucleo è:

$$\frac{d^2\Gamma}{dx\, d\xi} + \frac{d^2\Gamma}{dy\, d\eta} + \frac{d^2\Gamma}{dz\, d\zeta} ,$$

funzione regolare, armonica in S, e simmetrica nelle variabili (x, y, z), (ξ, η, ζ).

Se invece $k = -1$, la (10) diventa:

$$(12) \qquad \int_S \left(\frac{d^2\Gamma}{dx\, d\xi} + \frac{d^2\Gamma}{dy\, d\eta} + \frac{d^2\Gamma}{dz\, d\zeta} \right) \theta dS = 4\pi\Phi ,$$

che non è altro che un'equazione integrale abeliana.

Il sistema delle (9), (11) [ovvero delle (9), (12)], è equivalente al sistema delle (9), (7), come si riconosce facilmente; perciò risolvendo la (11) [ovvero la (12)], e sostituendo nelle (9) avremo le funzioni u, v, w che risolvono la questione proposta.

3. L'equazione (11) ha una sola soluzione, purchè λ non sia esattamente un autovalore. A questo riguardo si può osservare che siccome il nucleo

della (11) è una funzione simmetrica, risulta senz'altro, da un noto teorema di Hilbert, che gli autovalori dovranno essere *reali*; inoltre conviene aggiungere che se per un valore determinato k_0 di k le equazioni (6), (7), (8) hanno una sola soluzione (cioè se le funzioni u, v, w sono identicamente nulle in S, quando $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ sono nulle su σ), allora il valore corrispondente λ_0 di λ non sarà certo un autovalore per la (11), cioè l'equazione omogenea:

$$\theta - \lambda_0 \int_S \left(\frac{d^2\Gamma}{dx\,d\xi} + \frac{d^2\Gamma}{dy\,d\eta} + \frac{d^2\Gamma}{dz\,d\zeta} \right) \theta dS = 0 ,$$

non avrà alcuna soluzione differente da zero.

Infatti se quest'equazione avesse una soluzione θ_0 non identicamente nulla, le equazioni (9) darebbero per u, v, w dei valori differenti da zero, anche nel caso in cui $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$, e quindi F_1, F_2, F_3 sono identicamente nulli, ciò che è contrario all'ipotesi.

È poi facile stabilire che se $k > -1$ le equazioni (6), (7), (8) hanno una sola soluzione (1).

Si può fare la dimostrazione adoperando le (6), ma è più semplice, e si è condotti in modo del tutto naturale al teorema, facendo una trasformazione, del resto ben nota, delle (6).

Denotiamo con $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ le metà delle rotazioni elementari della particella (x, y, z), cioè poniamo:

$$(13) \qquad \omega_1 = \frac{1}{2}\left(\frac{dw}{dy} - \frac{dv}{dz}\right) , \quad \omega_2 = \frac{1}{2}\left(\frac{du}{dz} - \frac{dw}{dx}\right) , \quad \omega_3 = \frac{1}{2}\left(\frac{dv}{dx} - \frac{du}{dy}\right) ,$$

allora le (6) si scriveranno:

$$(14) \qquad \frac{k+1}{2}\frac{d\theta}{dx} + \frac{d\omega_2}{dz} - \frac{d\omega_3}{dy} = 0 , \quad \frac{k+1}{2}\frac{d\theta}{dy} + \frac{d\omega_3}{dx} - \frac{d\omega_1}{dz} = 0 , \ldots ,$$

che sono appunto le equazioni che ora adopereremo.

Supponiamo che le funzioni u, v, w siano nulle su σ: faremo vedere che saranno identicamente nulle in S.

Dalle (14) intanto risulta:

$$\int_S \left\{ u\left(\frac{k+1}{2}\frac{d\theta}{dx} + \frac{d\omega_2}{dz} - \frac{d\omega_3}{dy}\right) + \right.$$
$$\left. + v\left(\frac{k+1}{2}\frac{d\theta}{dy} + \frac{d\omega_3}{dx} - \frac{d\omega_1}{dz}\right) + w(\cdots) \right\} dS = 0 ,$$

(1) Nei lavori del Lauricella è supposto $k > -\frac{2}{3}$, e in quelli del Korn $k > 0$.

ossia, integrando per parti:

$$\int_S \left\{ \left(\frac{k+1}{2} \theta \frac{du}{dx} + \omega_2 \frac{du}{dz} - \omega_3 \frac{du}{dy} \right) + \right.$$
$$\left. + \left(\frac{k+1}{2} \theta \frac{du}{dy} + \omega_3 \frac{dv}{dx} - \omega_1 \frac{dv}{dz} \right) + (\cdots) \right\} dS = 0,$$

ovvero, ricordando le (7), (14):

$$\int_S \left\{ \frac{k+1}{4} \theta^2 + \omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_3^2 \right\} dS = 0.$$

Da quest'equazione si trae agevolmente che se $k+1 > 0$, le funzioni u, v, w risultano identicamente nulle in S, come si era enunciato.

4. Il metodo precedente è applicabile, com'è chiaro, al caso di un numero qualunque di variabili. In particolare, per 2 variabili, le equazioni corrispondenti delle (11), (12) sono:

$$(11') \quad \theta - \lambda \int_\sigma \left(\frac{d^2\Gamma}{dx\, d\xi} + \frac{d^2\Gamma}{dy\, d\eta} \right) \theta d\sigma = \frac{1}{k+1} \Phi \quad , \quad \left(\lambda = \frac{k}{2\pi(k+1)} \right)$$

$$(12') \quad \int_\sigma \left(\frac{d^2\Gamma}{dx\, d\xi} + \frac{d^2\Gamma}{dy\, d\eta} \right) \theta d\sigma = 2\pi\Phi,$$

ove σ indica l'area piana che si considera.

Una volta risolta l'equazione (11') [ovvero la (12')], e quindi determinata la dilatazione θ, si avranno le componenti u, v dello spostamento dalle formole seguenti, analoghe alle (9):

$$(9') \quad \begin{cases} u(x,y) = F_1(x,y) + \dfrac{k}{2\pi} \dfrac{d}{dx} \displaystyle\int_\sigma \theta \log \frac{1}{r} d\sigma + \frac{k}{2\pi} \int_\sigma \frac{d\Gamma}{d\xi} \theta d\sigma \\ v(x,y) = F_2(x,y) + \dfrac{k}{2\pi} \dfrac{d}{dy} \displaystyle\int_\sigma \theta \log \frac{1}{r} d\sigma + \frac{k}{2\pi} \int_\sigma \frac{d\Gamma}{d\eta} \theta d\sigma. \end{cases}$$

Si dimostra ancora, come dianzi, che per $k > -1$ l'equazione (11') ha una sola soluzione.

Abbiamo pertanto, nelle (9'), le formole che danno *le componenti dello spostamento longitudinale della piastra elastica piana* σ, *quando sul contorno son conosciuti gli spostamenti stessi.*

Osservazione. — Abbiamo accennato dianzi al teorema di Hilbert, secondo il quale gli autovalori di un'equazione integrale (3), il cui nucleo $f(x,y)$ è una funzione simmetrica, sono tutti reali.

Questo teorema è stato di poi dimostrato in modo più semplice da Schmidt e da Picard (1). Orbene, osserverò che non occorrono neanche dimo-

(1) E. Schmidt, *Entwicklung willkürlicher Functionen*, etc.; Inaugural-Dissertation (Göttingen, a. 1905); E. Picard, *Sur quelques applications des équations fonctionnelles de M. Fredholm* (Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, t, XXII, a. 1906).

strazioni nuove, poichè basta prendere la dimostrazione della proprietà analoga, che è esposta ad es. nel trattato di A. Capelli: *Istituzioni di Analisi algebrica*, 3ª ediz., pag. 681 (Napoli, a. 1902), per il caso di un sistema di equazioni algebriche lineari:

$$x_i - \lambda \sum_1^n{}_k a_{ik} x_k = 0 , \quad (i = 1 , 2 , \dots , n),$$

di cui l'equazione (3) può esser considerata come una immediata estensione, e cambiarvi semplicemente i segni $\sum_1^n{}_k$ in $\int_a^b$.

Si ha allora la dimostrazione seguente: supponiamo che per il valore λ_0 di λ l'equazione:

$$\varphi(x) - \lambda_0 \int_a^b f(x , y)\, \varphi(y)\, dy = 0$$

abbia una soluzione differente da zero; moltiplichiamo quest'equazione per la funzione $\overline{\varphi}(x)$ coniugata di $\varphi(x)$, e poi integriamo rispetto ad x; avremo:

$$\int_a^b \varphi(x)\, \overline{\varphi}(x)\, dx - \lambda_0 \int_a^b \int_a^b f(x , y)\, \varphi(y)\, \overline{\varphi}(x)\, dx\, dy = 0 .$$

Il 1° integrale è evidentemente positivo, inoltre nel coefficiente di λ_0 per ciascun termine $f(x , y)\, \varphi(y)\, \overline{\varphi}(x)\, dx\, dy$ esiste anche il termine $f(x.y)\, \varphi(x)\, \overline{\varphi}(y)\, dx\, dy$, che è coniugato del precedente essendo $f(y , x) = f(x , y)$, perciò la loro somma è reale. Il coefficiente di λ_0 è dunque reale, quindi il valore di λ_0 che soddisfa all'equazione precedente sarà necessariamente reale.

Si conclude poi che saranno pure reali le autofunzioni.

Dalla precedente dimostrazione segue pure che *se il nucleo è una funzione alternata, cioè* $f(y , x) = - f(x , y)$, *gli autovalori sono numeri immaginari puri.*

Chimica — *Sul 1-2-metil-nafto-chinolo* [1]. Nota di G. Bargellini e S. Silvestri, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

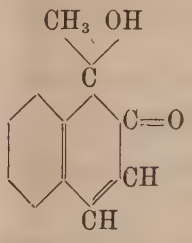
In una Nota precedente è stato dimostrato che il cosidetto ossi-dimetil-naftolo (preparato per ossidazione del dimetil-naftolo con acido cromico in soluzione acetica) non è altro che un dimetil-nafto-chinolo. Ci sembrò allora interessante ricercare se questo nuovo metodo di preparazione dei chinoli potesse estendersi con buon successo ad altri composti.

A questo scopo abbiamo prima di tutto rivolta la nostra attenzione al 1-metil-2-naftolo del quale era già noto il chinolo corrispondente preparato da Fries e Hübner [2] facendo agire i vapori nitrosi sul metil-naftolo in soluzione eterea e decomponendo poi il chinitrolo formatosi.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

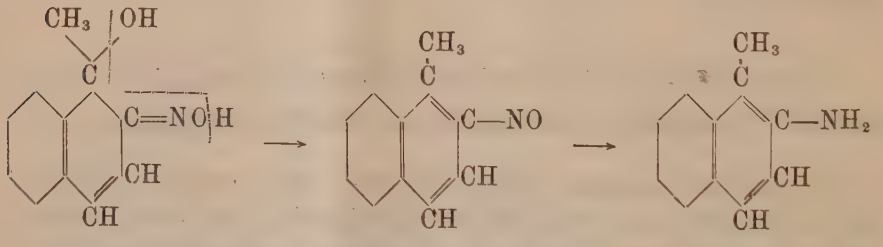
(2) Fries e Hübner, B. 39, 435.

Ossidando infatti il metil-naftolo in soluzione acetica con acido cromico col metodo del prof. Cannizzaro, abbiamo potuto ottenere con una rendita del 50-60 %, un metil-nafto-chinolo che in tutte le sue proprietà e in quelle dei suoi derivati è identico con quello di Fries e Hübner e corrisponde alla formula



Resta così nuovamente dimostrato che i chinoli, almeno quelli della serie della naftalina (1) si possono preparare anche per azione dell'acido cromico in soluzione acetica sui corrispondenti fenoli.

Il metil-nafto-chinolo da noi preparato reagisce coll'idrossilammina: fra i prodotti della reazione abbiamo potuto isolare l'ossima che, ridotta con zinco e acido acetico, dà origine alla metil-naftilammina medesima che Fries e Hübner avevano ottenuta direttamente dal metil-naftolo. Però non abbiamo potuto studiare in modo particolare il prodotto intermedio della trasformazione (il nitroso-derivato) come fecero Cannizzaro e Andreocci (2) per il dimetil-nafto-chinolo. Per analogia però è probabile che il processo della trasformazione dell'ossima in ammina sia simile a quello che Cannizzaro e Andreocci dimostrarono per il dimetil-naftolo e che si possa rappresentare con lo schema seguente:



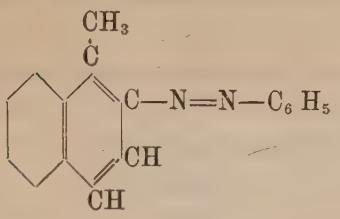
Il metil-nafto-chinolo da noi preparato reagisce colla fenilidrazina e colla semicarbazide dando composti rossi-aranciati che, d'accordo colle belle ricerche di Bamberger (3) sono da considerarsi l'uno come *fenil-azo-metilnaf-*

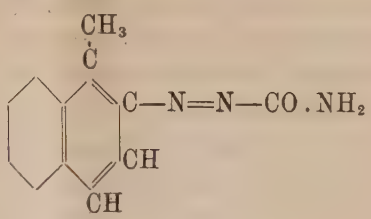
(1) Alcune esperienze fatte col *p*-cresolo e col *β*-dinaftolmetano non ci hanno dato per ora buoni risultati.

(2) Cannizzaro e Andreocci, Gazz. chim. ital., 26, (I), 29.

(3) Bamberger, B. 35, 1424.

tile e l'altro come *metilnaftil-azo-carbonamide* delle formule

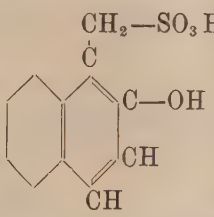




Parte sperimentale.

I. — *1-metil-2-naftolo.*

Il metil-naftolo, che ci servì per le nostre ricerche, fu preparato coll'elegante metodo di Fries e Hübner, riducendo cioè con polvere di zinco in soluzione alcalina il β-dinaftolmetano, ottenuto per azione della formaldeide sopra una soluzione alcoolica di β-naftolo in presenza di acetato sodico. Il medesimo 1-metil-2-naftolo abbiamo potuto prepararlo anche sottoponendo alla distillazione secca il composto



che si ottiene per azione della formaldeide sul β-naftolo sospeso in una soluzione di solfito neutro di sodio (1).

Il prodotto cristallino ottenuto fu riscaldato in una storta infusibile; distilla un olio rosso che per raffreddamento si condensa. Facendolo distillare in corrente di vapor d'acqua, si ottenne una sostanza bianca fioccosa leggera fusibile a 108°-109° la quale non è altro che 1-metil-2-naftolo. La rendita è piccola.

Per assicurarci della sua identità ne preparammo alcuni derivati.

Il suo *acetil-derivato* ottenuto per ebollizione con anidride acetica e acetato sodico, dopo una cristallizzazione dalla ligroina presentò il punto di fusione 66° come indicano Fries e Hübner.

Il *picrato* si ottiene mescolando soluzioni benzeniche calde d'acido picrico e di metil-naftolo. Per raffreddamento si depositano aghetti color rosso-sangue fusibili a 161°-162°.

(1) D. R. P. 87335 (anno 1896)

Il *benzoil-derivato* preparato col metodo di Schotten-Baumann cristallizza dall'alcool in aghi fusibili a 116°-117° che sottoposti all'analisi dettero i seguenti risultati:

Gr. 0,3381 di sostanza dettero gr. 1,0215 di CO_3 e gr. 0,1618 di H_2O.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{14}O_2$
C	82,39	82,44
H	5,32	5,34

Avevamo già preparato questo composto e il precedente quando fu pubblicata una nota di Betti e Mundici (1) i quali descrivevano queste due sostanze che essi avevano preparate dal 1-metil-2-naftolo ottenuto per riduzione dell'aldeide β-ossi-naftoica con zinco e acido acetico.

Trattando il metil-naftolo con bromo in soluzione acetica si ottiene il *monobromo-derivato* già noto, preparato da Fries e Hübner. Esso cristallizza in aghi fusibili a 128°-129°.

Ne preparammo l'*etere metilico* facendo agire il solfato dimetilico sopra la sua soluzione alcalina, estraendo poi con etere e facendo cristallizzare il residuo della distillazione dell'etere, nell'acido acetico bollente. Per raffreddamento si deposita in bellissimi aghetti bianchi fusibili a 65°-66°. All'analisi dette i seguenti risultati:

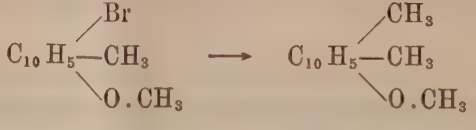
Gr. 0,2550 di sostanza dettero gr. 0,5347 di CO_2 e gr. 0,1023 di H_2O.

Gr. 0, 4596 di sostanza dettero gr. 0,334 di Ag Br.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{11}BrO$
C	57,18	57,37
H	4,46	4,38
Br	30,92	31,86

Questa sostanza la preparammo coll'intenzione di poter passare da questa all'*etere-metilico* di un *dimetil-naftolo*



ma alcuni tentativi fatti per ora non ci hanno dato resultati decisivi.

II. — *1-2-metil-nafto-chinolo.*

Gr. 2 di metil-naftolo furono sciolti in c. c. 75 di acido acetico glaciale: a questa soluzione, a freddo, fu aggiunta poco alla volta, agitando

(1) Betti e Mundici, Gazz. chim. ital., 36, (II), 658.

continuamente una soluzione di gr. 2 di anidride cromica in c. c. 75 di acido acetico glaciale. La soluzione che va colorandosi in bruno, si lascia a sè per 36 ore e poi si distilla a pressione ridotta quasi tutto l'acido acetico. Al residuo si aggiunge acqua e si estrae più volte con etere: la soluzione eterea si lava poi con una soluzione acquosa di carbonato sodico. Svaporato l'etere rimane un residuo oleoso che lasciato stare per qualche tempo in un essiccatore con acido solforico, si raccoglie in piccole masse cristalline giallastre. Si purifica facendolo cristallizzare dalla ligroina e infine dall'acqua calda, dalla quale si deposita per raffreddamento in scagliette bianche lucenti fusibili a 88°-89°.

All'analisi dette i seguenti risultati:

Gr. 0,1366 di sostanza dettero gr. 0,3796 di CO_2 e gr. 0,072 di H_2O.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{10}O_2$
C	75,80	75,86
H	5,85	5,74

Si scioglie facilmente nel solfuro di carbonio, cloroformio, benzolo, etere acetico.

Nell'acido solforico conc. si scioglie dando una soluzione colorata in verde.

Nell'insieme dei suoi caratteri esso è dunque identico al composto che Fries e Hübner avevano ottenuto per decomposizione del 1-2-metil-nafto-chinitrolo.

Per assicurarci meglio della sua identità ne abbiamo preparato l'*acetil-derivato* riscaldandolo per 6 ore a ricadere con anidride acetica e acetato sodico. Si ottiene così un prodotto che fatto cristallizzare dalla ligroina si presenta in aghetti lanceolati bianchi fusibili a 129°-130° come l'acetilderivato di Fries e Hübner.

Abbiamo cercato di prepararne anche il *benzoil-derivato* tanto col metodo di Einhorn quanto col metodo di Schotten-Baumann, ma in ambedue i casi abbiamo ottenuto un prodotto resinoso che per ora non abbiamo potuto purificare.

Azione dell'idrossilammina. — Sul metil-nafto-chinolo fu fatta agire l'idrossilammina nelle stesse condizioni in cui Cannizzaro e Andreocci la fecero agire sul dimetil-nafto-chinolo.

Si sciolgono gr. 2 di metil-nafto-chinolo in poco alcool e si aggiunge poco a poco una soluzione acquosa di gr. 6 di cloridrato di idrossilammina e nello stesso tempo una quantità equivalente di carbonato potassico sciolto in acqua, curando che la soluzione abbia sempre reazione quasi neutra o leggermente acida. Si ha leggero riscaldamento (onde conviene raffreddare

con una corrente di acqua) e cominciano a depositarsi delle goccioline oleose rossastre che divengono sempre più dense.

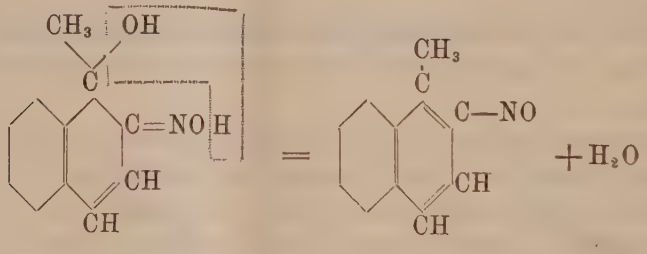
Dopo un giorno o due si estrae con etere: fatto distillare l'etere, rimane un residuo oleoso rosso che è una mescolanza di molti prodotti: fra questi abbiamo potuto constatare il metil-naftolo che deve essersi formato per riduzione del metil-nafto-chinolo. Da questo prodotto della reazione abbiamo potuto separare piccole quantità di ossima del metil-nafto-chinolo in parte meccanicamente, in parte per mezzo di cristallizzazioni frazionate nell'etere acetico. Con molte difficoltà riescimmo così ad ottenere dei cristallini ben formati che si fondevano a circa 140° decomponendosi con sviluppo di gas.

Gr. 0,1474 di sostanza dettero c. c. 10,5 di N misurati a 23° e 760,2^{mm}.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{11}O_2N$
N	7,99	7,40

È facilmente solubile nel clorotormio, benzolo, solfuro di carbonio, alcool, poco nell'etere di petrolio. Si scioglie anche nell'acido acetico col quale però subisce probabilmente una decomposizione analoga a quella osservata da Cannizzaro e Andreocci per l'ossima del dimetil-nafto-chinolo, cioè si scinde in acqua e nitroso-metil-naftalina secondo lo schema:



Noi abbiamo notato soltanto che sciogliendo quest'ossima nell'acido acetico glaciale e lasciando stare per un po' di tempo la soluzione si ha una visibile alterazione: per aggiunta di acqua si deposita una sostanza gialloverdastra (nitroso-derivato!) che non siamo riesciti a purificare.

Perciò abbiamo creduto più conveniente occuparci senz'altro della riduzione diretta dell'ossima con acido acetico e polvere di zinco.

Se la riduzione si fa a caldo, abbiamo notato che insieme alla metilnaftilammina si ha formazione di una certa quantità dell'acetilderivato di essa, identico a quello già preparato da Fries e Hübner per azione dell'anidride acetica e acetato sodico sulla metil-naftilammina. Sciolto nel benzolo e precipitato dalla soluzione con ligroina, si fonde a 189° come indicano i sopradetti autori.

La soluzione da cui era stato separato questo acetilderivato fu estratta con etere. Svaporato l'etere, rimase un residuo oleoso rosso che fu sciolto nell'acido cloridrico caldo: per raffreddamento si depositò il *cloridrato* in scagliette lucenti fusibili con decomposizione a 245° circa.

Avendone pochissimo a disposizione non abbiamo potuto analizzarlo: l'ammina formatasi nella riduzione dell'ossima però è sufficientemente caratterizzata dal punto di fusione del suo acetilderivato già noto.

Azione della fenilidrazina. — Una soluzione acquosa concentrata di gr. 1 di metil-nafto-chinolo fu mescolata a freddo con una soluzione della quantità calcolata di fenilidrazina (gr. 0,62) in poco acido cloridrico diluitissimo. Si lascia stare per qualche ora a temp. ordin. agitando e si filtra poi il precipitato aranciato che si è formato. Lasciando stare in riposo le acque madri, se ne deposita una nuova quantità.

Il prodotto ottenuto si fa cristallizzare nell'alcool caldo da cui per raffreddamento si deposita in squamette rosso-aranciate che si fondono a 79°-80° decomponendosi. Sottoposto all'analisi dette i seguenti resultati:

Gr. 0,142 di sostanza dettero c. c. 14,5 di N misurati a 23,5° e 763^{mm}.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{14}N_2$
N	11,46	11,38

Questo composto che è dunque un *fenil-azo-metilnaftile* è solubile nell'etere, etere acetico, cloroformio, poco nell'acetone a freddo, di più a caldo. Si scioglie nell'acido cloridrico conc. con colore rosso. Anche nell'acido solforico conc. si scioglie dando una soluzione colorata intensamente in rosso.

Azione della semicarbazide. — Ad una soluzione acquosa di metil-nafto-chinolo si aggiunge una soluzione acquosa della quantità calcolata di cloridrato di semicarbazide e acetato sodico. Si lascia stare agitando spesso e dopo un giorno o due si separa per filtrazione la sostanza cristallina rossa-aranciata che si depone poco a poco. Dalle acque madri se ne deposita una nuova quantità. Si scioglie un poco nell'acqua bollente dalla quale per raffreddamento si deposita in bellissimi aghetti aranciati fusibili con decomposizione a 143°-144°. Sottoposta all'analisi dette i seguenti resultati:

Gr. 0,1332 di sostanza dettero c. c. 24 di N misurato a 25° e 756^{mm}.

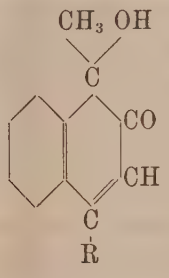
Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{11}ON_3$
N	19,89	19,71

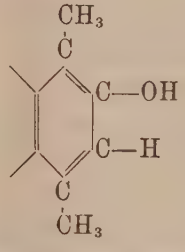
Questa sostanza che deve considerarsi come una *metilnaftil-azo-carbonamide* si scioglie facilmente nell'alcool, etere, acido acetico, cloroformio: è insolubile nell'etere di petrolio. Si scioglie nell'acido cloridrico dando una colorazione verde che dopo brevi istanti diventa rossa: dalla soluzione rossa dopo qualche tempo si deposita una sostanza fioccosa rossa insolubile. Anche nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione verde che poi volge al rosso.

Chimica. — *Sopra alcuni derivati chinolici del gruppo della santonina* (1). Nota di G. Bargellini, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

In due Note precedenti è stato dimostrato come dal dimetil-naftolo e dal metil-naftolo si può passare per ossidazione a composti chinolici del tipo



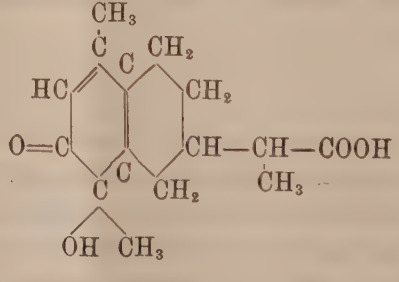
Ora poichè nelle desmotroposantonine e negli acidi santonosi è contenuto indubbiamente il medesimo anello



che è nel dimetil-naftolo, era prevedibile che anche da essi potessero ottenersi composti del tipo chinolico.

Alcune esperienze fatte in questo senso e che saranno pubblicate fra breve, confermano questa supposizione.

Dall'acido desmotropo-santonoso ho potuto preparare un chinolo a cui probabilmente è da attribuirsi la formula.

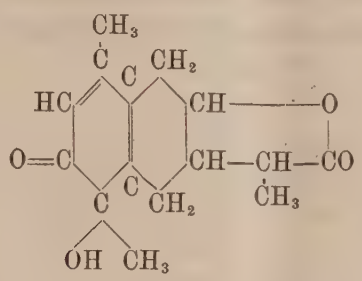


secondo la quale sarebbe un'isomero dell'acido santoninico.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

Reagisce colla fenilidrazina dando origine ad un prodotto rosso che forse non è il fenilidrazone ma l'azo-composto corrispondente.

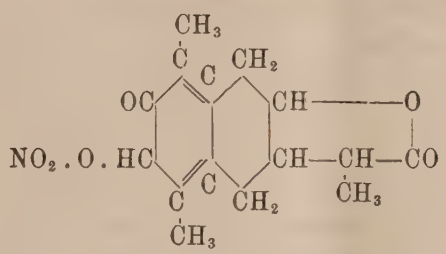
Dalla desmotroposantonina non ho per ora preparato il composto chinolico corrispondente cioè una nuova ossisantonina della formula



ma ho fissato bene le condizioni per ottenere il nitroderivato di essa.

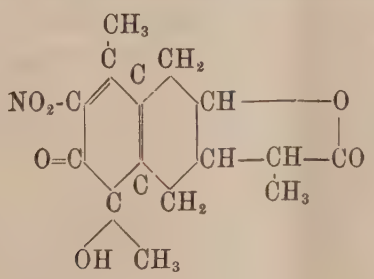
In verità questo era già stato preparato nel 1896 da Andreocci (1) il quale però non descrisse esattamente come lo otteneva.

A questo composto che si prepara facilmente (ma con una rendita non superiore al 10 %) per azione dell' HNO_3 diluito sulla desmotropo-santonina nelle condizioni che descriverò a suo tempo, Andreocci assegnò la formula



e fece notare che era probabile che esso si formasse per un processo analogo a quello con cui si passa dal dimetil-naftolo all'ossi-dimetil-naftolo.

A questa sostanza, secondo le mie ricerche, si deve assegnare la formula

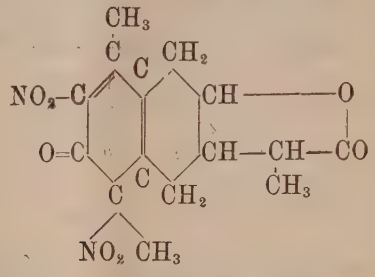


(1) Andreocci, Rend. Acc. Lincei, Serie V, vol. V, pag. 309.

che spiega la sua capacità di dare origine ad un acetil-derivato che io ho potuto preparare e analizzare.

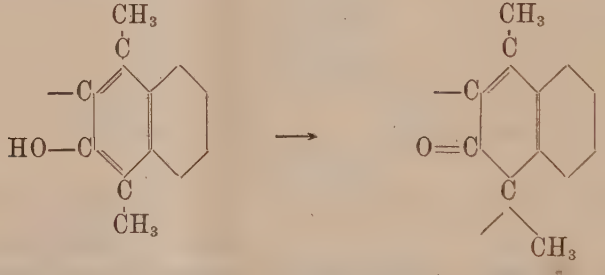
Io ho potuto anzi isolare anche il chinitrolo corrispondente a questo chinolo.

A questo composto molto instabile come tutti i chinitroli, dei quali mostra le reazioni caratteristiche, devesi assegnare la formula



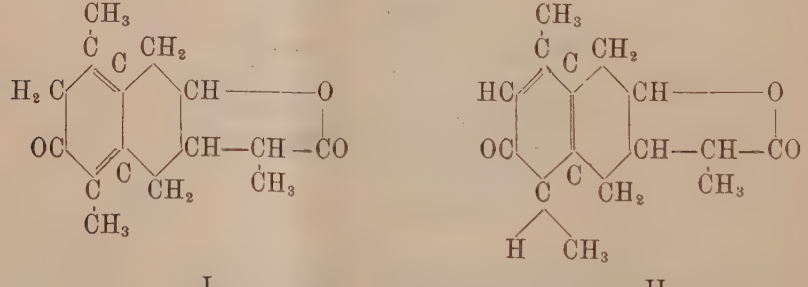
Sto continuando le ricerche in questo campo e le comunicherò in tutti i dettagli appena le avrò completate.

Questa capacità dell'anello aromatico della desmotroposantonina e dell'acido desmotroposantonoso a divenire aliciclico nella trasformazione in composti chinolici (passaggio dal tipo A al tipo B)



A B

può far nascere il pensiero che si tratti veramente di un ritorno dal tipo desmotroposantonina al tipo santonina e che quindi alla santonina debba attribuirsi la formola II e non la I ammessa finora



I II

Secondo la formula I si ammette l'esistenza di un CH_2 accanto al CO soprattutto per la trasformazione compiuta da Gucci e Grassi della santoninossima in iposantonina. Ora questa trasformazione dimostra soltanto, a parer mio, che accanto al CO c'è un atomo di carbonio il quale tiene unito un atomo di idrogeno che può perdere quando l'anello aliciclico diventa aromatico. Questo H può dunque stare con eguale probabilità tanto da una parte che dall'altra del CO e sono quindi egualmente verisimili le due formule, finchè almeno non si hanno dati per escludere una di esse. Però il fatto che la santonina non mostra le reazioni caratteristiche del CH_2 accanto al CO (1) le esperienze di Angeli e Marino sull'ossidazione dell'acido santoninico pubblicate in una nota preliminare (2) nella quale si annunzia la dimostrazione dell'esistenza del gruppo $-CO-CH=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-C-$ nella santonina, e infine le ricerche che io sto facendo su questi derivati chinolici del gruppo della santonina rendono assai verisimile l'ipotesi che alla santonina debba attribuirsi la formula II. E con questa formula invero si possono spiegare con eguale chiarezza come colla formula ammessa finora tutte le trasformazioni della santonina (p. es. il passaggio a desmotropo-santonina, la trasformazione in iposantonina, la formazione degli acidi foto- e isofoto- santonico etc.).

In questa Nota preliminare però io voglio *soltanto* far notare come si possa prendere in considerazione anche la formula II per la santonina, senza pretendere di darne ora la dimostrazione che potrà forse esser data da ulteriori più accurate ricerche.

Chimica. — *Su alcuni sali complessi del perossido di titanio* (3). Nota di ARRIGO MAZZUCCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Da studî, già pubblicati, sulle condizioni di precipitabilità del perossido di uranio (4) e su un nuovo tipo di derivati del perossido di molibdeno (5) nonchè da altri, ancora inediti, eseguiti da me colla collaborazione del sig. F. Bimbi, sui composti solubili del perossido di uranio, risulta che in generale è possibile preparare derivati dei perossidi di un tipo affatto diverso da quelli conosciuti sino adesso, facendo agire l'acqua ossigenata su un

II II

(1) Il composto ottenuto da Bertoni (Gazz. Chim. Ital., 21 (II) 337) colla m-nitrobenzaldeide, mi sembra assai problematico.

(2) Angeli e Marino, Rend. Acc. Lincei, vol. XVI, serie V, pag. 159 (1907).

(3) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

(4) Rend. Acc. Lincei, XV, 2° sem., 1906, 429 e 494.

(5) Rend. Acc. Lincei, XVI, 1° sem., 1907, 963-966.

sale dove l'ossido, da cui il perossido deriva per sostituzione di O con O_2, faccia parte di un anione complesso; il perossido, che viene così a formarsi per azione dell' H_2O_2, continua per lo più a far parte dell'anione primitivo. Nel caso di elementi che hanno molta tendenza alla formazione di complessi, si intravede così la possibilità di ottenere tutta una serie di nuovi derivati del tipo dell'acqua ossigenata, il cui studio non deve essere privo di interesse, specialmente per quanto riguarda le relazioni fra i complessi perossidati e quelli normali da cui derivano.

Avendo già verificato sperimentalmente l'esattezza di questo concetto pei perossidi di uranio, di molibdeno, e, qualitativamente, di tunsteno, ho voluto esaminare in questo senso anche il comportamento del titanio. Qui pure, per analogia cogli elementi precedenti, le maggiori probabilità di successo per una ricerca preliminare, erano presentate dagli ossalati complessi, di cui alcuni furono preparati per la prima volta dal Péchard (1) e nuovamente studiati dal Rosenheim (2), e che corrispondono alla formola generale $TiO(C_2O_4)_2\overset{I}{X}_2$.

Se ad una soluzione di titanossalato alcalino, quale può aversi sciogliendo l'idrato titanico in un ossalato acido, si aggiunge un eccesso di H_2O_2, si ottiene qui, come per tanti altri composti del titanio, un liquido fortemente colorato in giallo, che passa all'arancione più o meno intenso in presenza di acidi liberi. In queste condizioni tutto l'ossido di titanio si è trasformato in perossido, il quale è rimasto unito in anione complesso al residuo ossalico, e ciò è dimostrato, oltre che dal cambiamento di colore, dal fatto che la soluzione non mostra più molte delle reazioni primitive. Ad es., per aggiunta di ammoniaca non si ha più formazione di precipitato, come nel caso del titanossalato primitivo, ma il liquido resta perfettamente limpido, solo perdendo alquanto del suo colore, che diviene citrino chiaro, e solamente dopo un certo tempo, e più presto riscaldando, quando l'H_2O_2 di eccesso si è interamente decomposta con sviluppo vivace di O_2, la soluzione si intorbida bruscamente in seguito alla produzione di un precipitato fioccoso, giallo-chiaro, la cui natura non è stata ancora esaminata. Colle soluzioni dei sali di calcio, bario, piombo, la soluzione di titanossalato alcalino addizionata di H_2O_2 dà dei precipitati fioccosi, pesanti, colorati in un giallo più o meno intenso.

I perossisali alcalini contenuti nelle soluzioni in questione, sono, come la maggior parte dei composti di questo genere, estremamente solubili nell'acqua, e possono comodamente ottenersene allo stato solido solo per aggiunta di alcool concentrato.

Trattando a questo modo una soluzione di titanossalato sodico, preparato sciogliendo nella quantità calcolata di acido ossalico il titanato sodico (dalla fusione di Na_2CO_3 con TiO_2 in proporzioni equivalenti) addizionata di H_2O_2

(1) Bull. Soc. Chim., *11* (3), 1894, 30).

(2) Z. anorg. Ch., *26*, 1901, 252-255.

in quantità leggermente eccedente il rapporto $TiO_2 : H_2O_2$, il liquido si intorbida solo dopo aggiunta di una quantità rilevante (6-7 volumi) di alcool a 95°, e allora depone un olio denso, color arancio cupo, che può farsi solidificare decantando il liquido soprastante e sostituendolo con nuovo alcool, nel mentre si agita frequentemente la massa con una bacchetta in vetro, per rinnovarne la superficie di contatto. Si ha così infine una polvere sabbiosa, abbastanza densa, di un color arancio vivo, che può raccogliersi su filtro e lavare con alcool, dove è praticamente insolubile, spostando poi questo ultimo con etere, e ponendo infine in essiccatore ad acido solforico il prodotto ancora umido di etere. Questo trattamento non pregiudica la purezza del preparato, perchè l'etere viene poi assorbito, come si sa, dall'acido solforico, ma è necessario per impedire che esso vada in deliquescenza, come del resto occorre avere la massima cura che durante la lavatura con alcool la sostanza sia sempre ricoperta da questo liquido, poichè se resta anche per pochi secondi esposta all'aria ne assorbe immediatamente l'umidità, trasformandosi in un sciroppo denso. Invece dopo che è stata qualche ora nell'essiccatore la sostanza è assai meno igroscopica, e può comodamente pesarsi, senza aumentare praticamente di peso, non solo in pesafiltri chiuso con tappo smerigliato, ma anche in un ordinario crogiuolo con coperchio di porcellana. Se viene però lasciata all'aria qualche ora si inumidisce tutta e si rigonfia per sviluppo di gas e decomposizione incipiente; in ambiente asciutto si mantiene invece inalterata almeno per un certo tempo; nell'acqua si scioglie in ogni caso con facilità estrema. La straordinaria igroscopicità che mostra questo composto quando è appena preparato e ancora imbevuto di alcool, può dipendere dal fatto che esso presenti un massimo di solubilità nell'alcool acquoso, ipotesi che do del resto con una certa riserva, non essendo stata sottoposta a una verifica sperimentale.

Riscaldando con precauzione questo persale sodico, esso si scolora gradualmente e si trasforma infine in un miscuglio di titanato e carbonato sodico senza dare luogo a deflagrazione o decomposizione violenta, ciò che è assai notevole, dato che questo composto contiene contemporaneamente il residuo ossalico C_2O_3 e ossigeno attivo nella sua molecola. Ne è stata fatta una analisi completa, determinando direttamente tutti i componenti. Così, oltre il residuo fisso (che di per sè solo non dice gran che, perchè, come risulta dagli studî di Smith [1]), la decomposizione del carbonato sodico per opera del TiO_2 è assai incompleta, e anzi in presenza di CO_2 dà luogo a un vero fenomeno di equilibrio bivariante) fu determinato il TiO_2 precipitando con ammoniaca il persale ridotto prima con SO_2, il Na nelle acque di lavaggio allo stato di solfato, l'ossigeno attivo per via jodometrica scaldando con KI e HCl a 60° per $^1/_4$ d'ora, mentre nelle acque madri fu determinato il residuo ossa-

(1) Z. anorg. Ch., *37*, 1903, 332-336.

lico precipitandolo con $CaCl_2$ ammoniacale e titolando al permanganato il precipitato lavato sino a scomparsa di joduri. Per controllo si determinò pure col $KMnO_4$ la somma dell'ossigeno attivo + residuo ossalico nel sale inalterato, e poi il solo residuo ossalico dopo ridotto il sale con SO_2 (1), che fu poi eliminato in corrente di CO_2. In questo ultimo metodo poteva esservi *a priori* un po' di dubbio se si sarebbe potuto titolare contemporaneamente H_2O_2 e $\overline{C}_2\overline{O}_4$ al permanganato, oppure se non avrebbero almeno in parte reagito fra loro, specie trovandosi a far parte di uno stesso anione complesso. Ma le seguenti determinazioni informative provano che questo non è il caso e che, almeno entro i limiti dei comuni errori sperimentali, si può benissimo titolare contemporaneamente H_2O_2 e $H_2C_2O_4$ in soluzione diluita e a freddo, e ciò anche se vi è presente un sale di titanio.

10 cc. di un ac. ossalico arbitrario consumano 9,32; 9,28 di $KMnO_4 \frac{N}{10}$, in presenza di circa 0,1 gr. TiO_2 in forma di solfato consumano 9,29.

10 cc. di acqua ossigenata diluita consumano 11,73; 11,77 di $KMnO_4$, e, in presenza di 0,1 TiO_2, 11,70; 11,75.

10 cc. di acqua ossigenata + 10 di acido ossalico consumano 21,10; 21,06 di $KMnO_4$ (teor. 21,05), e in presenza di 0.1 TiO_2 consumano 21,05; 21,20 di $KMnO_4$.

Ecco ora i risultati delle analisi eseguite sul sale di sodio:

Gr. 0,6347 lasciano 0.3544 di residuo fisso.

Gr. 0,6139 danno 0,1583 TiO_2 e 0,2964 Na_2SO_4.

Gr. 0,4646 consumano 13,62 iposolfito $\frac{N}{5}$, e l'ossalato calcico ottenutone consuma 49,74 $KMnO_4 \frac{N}{10}$.

Gr. 0,2653 consumano 43,80 $KMnO_4$.

Gr. 0,2676 dopo ridotti con SO_2 consumano 29,51 id.

Se dai risultati analitici si tenta risalire a una formula semplice, si trova che la migliore concordanza fra le percentuali trovate e le calcolate è data dalla formula

$$(Na_2C_2O_4)_2 \ , \ (TiO_3)_3 \ , \ C_2O_3 + 4H_2O$$

per la quale si può stabilire il seguente confronto tra i valori teorici e gli sperimentali (2):

	Calcolato	Trovato			
		I	II	III	IV
Na	15,25	15,66	—	—	—
TiO_2	26,51	25,79	—	—	—
C_2O_4	43,60	—	48,1	—	48,52
O attivo	5,16	—	4,71	4,41	—

(1) Ciò ha luogo già facilmente a freddo, e istantaneamente a caldo.

(2) Pei calcoli della presente Nota si sono adottati i valori delle « Logaritmische Rechentafeln » del Küster, 5ª ediz.

La concordanza è passabile pel sodio, pel titanio e fino ad un certo punto anche per l'ossigeno attivo, ma il residuo ossalico mostra un eccesso notevole sui valori calcolati. Può supporsi che ciò derivi dall'essere il preparato un poco impuro, poichè infatti il titanossalato di sodio presente nella soluzione iniziale ha una percentuale assai elevata in acido ossalico, e già si sa che la precipitazione con alcool non è il modo migliore per ottenere dei prodotti puri, ma solo un espediente cui è giuocoforza appigliarsi in mancanza di altro più opportuno (1).

Volli quindi provare se adoperando una tecnica diversa non potevano ottenersi prodotti che dessero maggior garanzia di purezza, ed ho preparato il corrispondente sale di potassio facendo agire una soluzione alcoolica di acetato di potassio sopra una soluzione ugualmente alcoolica di ossalato acido di titanio addizionato di H_2O_2. L'ossalato acido di titanio fu preparato facendo digerire verso 100° l'idrato titanico Merck con acido ossalico nel rapporto $TiO_4H_4 : 2C_2H_2O_4$, quale si ha nei comuni titanossalati. Anche dopo un riscaldamento assai prolungato, solo $^2/_3$ circa dell'idrato titanico era andato in soluzione, sicchè questa doveva contenere un eccesso di acido ossalico; di esso una parte fu separata allo stato cristallizzato concentrando per evaporazione su H_2SO_4 il liquido addizionato di H_2O_2 ed estraendo poi il siroppo rosso bruno così ottenuto con poco alcool freddo. In questo siroppo, fortemente colorato, che svolge lentamente bolle di gas, e che lasciato in essiccatore si solidifica in una massa amorfa, è contenuto evidentemente un acido pertitanossalico, che non è stato per ora sottoposto a indagini più approfondite. Insieme con esso si scioglie nell'alcool una parte dell'acido ossalico, che potrebbe poi dar luogo a un precipitato di ossalato potassico, ma fu osservato che, se si tratta frazionatamente il liquido alcoolico così ottenuto colla soluzione alcoolica di acetato potassico (che, come sale di acido debole, viene decomposto con tutta facilità) si precipita dapprima un sale fortemente colorato in giallo, e solo sull'ultimo, quando il liquido è quasi del tutto scolorato, comincia a formarsi un precipitato bianco di ossalato potassico.

Interrompendo quindi la precipitazione quando il liquido è ancora fortemente colorato, si può logicamente supporre di giungere così a un prodotto puro. Ottenni così una polvere gialla, assai voluminosa, che fu lavata, come il sale sodico, con alcool e poi con etere, e che mostra in grado anche maggiore di quello una straordinaria facilità ad andare in deliquescenza al contatto dell'aria, quando essa è ancora umida di alcool, mentre dopo essere stata nell'essiccatore, pur mantenendosi igroscopica, diventa almeno maneggiabile. Una porzione, ad es., di 0,19 gr., lasciata in crogiolo scoperchiato per sette minuti, crebbe in peso di 2 mmgr. Abbandonato per qualche ora all'aria va

(1) Per altro nella preparazione dei persali, quasi tutti straordinariamente solubili, l'uso dell'alcool è quasi indispensabile, come lo mostrano gli studi di Melikoff e Pissarjewski, del Fairley, etc.

in deliquescenza anche questo sale. Nelle sue proprietà generali somiglia assai al sale di sodio, e fra altro nella capacità di decomporsi lentamente senza deflagrazione. Esso ha fornito i dati analitici seguenti:

Gr. 0,1959 lasciano 0,1084 residuo fisso.

Gr. 0,2651 digeriti con HCl e KI consumano jodometricamente 7,27 cc. iposolfito $\frac{N}{5}$, e l'ossalato di calcio precipitatone consuma 24,47 $KMnO_4$ $\frac{N}{10}$.

Gr. 0,2178, di cui non potè terminarsi l'jodometria perchè si acidulò con solo $C_2H_2O_2$, la cui azione si dimostrò insufficiente, diedero poi tanto ossalato calcico da consumare 20,50 di $KMnO_4$.

Gr. 0.3818 consumano 60,12 $KMnO_4$; e gr. 0,4811, dopo ridotti con SO_2, ne consumano 46.03.

Gr. 0,3950 ridotti con SO_2 e precipitati con NH_3 danno 0,1018 TiO_2 e 0,2121 K_2SO_4.

Si ha così il seguente confronto fra le percentuali trovate e le calcolate:

	Calcolato	Trovato				
		I	II	III	IV	V
K	24.90	—	—	—	—	24,11
TiO_2	25,49	—	—	—	—	25,77
C_2O_4	41,98	41,31	41,40	—	42,10	—
O attivo	5,08	4,39	—	4,99	—	—

I valori calcolati si riferiscono alla formula

$$K_2C_2O_4)_2 \cdot (TiO_3)_2 \cdot C_2O_3 + 2H_2O$$

e la concordanza è qui, come si vede. abbastanza soddisfacente.

Risulterebbe così confermata la formula già stabilita pel sale di sodio; e una nuova conferma si ha dallo studio, ancora incompleto, del sale di bario.

Se la soluzione di titanossalato sodico, contenente i tre componenti nel rapporto $TiO_2 : 2H_2C_2O_4 : 2Na$, viene addizionata con H_2O_2 nel rapporto $TiO_2 : H_2O_2$ e poi trattata con difetto di $BaCl_2$, non si ha che un precipitato fugace solubile nell'eccesso di persale; ma esso diviene assai maggiore se si aggiunge alla soluzione acetato ammonico. La sostanza fioccosa, pesante, facilmente lavabile che si ha a questo modo fu precipitata frazionatamente in cinque porzioni, pressochè uguali, fino a cessazione completa della precipitazione. Si ebbero così vari preparati tutti colorati in giallo, e poco o punto differenti fra loro, tranne l'ultimo, che aveva un aspetto più polverulento e non fu esaminato.

Effettuandosi a questo modo la precipitazione di un persale allo stato insolubile, si potrebbe supporre di ottenere a questo modo più facilmente un composto puro e definito, mentre d'altra parte, se vi fosse la possibilità della

precipitazione di più composti diversi, questi dovrebbero venire a separarsi mediante il frazionamento eseguito. Vedremo come la realtà abbia risposto a queste previsioni.

Furono analizzate, al solito, completamente, le prime tre frazioni, coi risultati seguenti.

I^a frazione (*stata in essiccatore*).

Gr. 0,4294 digeriti con KI + HCl. consumano jodometricamente 8,35 cc. iposolfito $\frac{N}{5}$, e danno 0,2890 di $BaSO_4$; il residuo ossalico non potè dosarsi.

Gr. 0,3383 consumano in tutto 37,67 $KMnO_4$ $\frac{N}{10}$, danno 0,2222 $BaSO_4$ e, per precipitazione delle acque madri con acetato ammonico, 0,0557 TiO_2. Ciò fornisce le percentuali seguenti:

Ba = 39,61 ; 38,66 ; O attivo = 3,04 ; C_2O_4 = 33,61 ; TiO_2 = 16,44.

II^a frazione (*asciugata all'aria*).

Gr. 0,3160 jodometricamente consumano 5,71 di iposolfito.

Gr. 0,2201 consumano in tutto 23,36 $KMnO_4$; e gr. 0,2736, dopo ridotti con SO_2 in soluzione solforica, consumano 18,66 $KMnO_4$.

Gr. 0,2763 sciolti in HCl danno 0,1624 $BaSO_4$, e le acque madri tirate a secco danno 0,0418 TiO_2.

Se ne calcolano le percentuali:

O attivo = 2,89 ; 3,04 ; C_2O_4 = 30,02 ; Ba = 34,60 ; TiO_2 = 15,13.

III^a frazione (*asciugata all'aria*).

Gr. 0,2913 consumano jodometricamente 5,32 iposolfito, danno 0.1748 $BaSO_4$, e tanto ossalato di calcio da consumare 19,44 $KMnO_4$ $\frac{N}{10}$.

Gr. 0,3774 danno 0,2240 $BaSO_4$ e 0,0547 TiO_2.

A questo corrispondono le percentuali:

O attivo = 2,92 ; C_2O_4 = 29,36 ; Ba = 35,32 ; 34,93 ; TiO_2 = 14,50.

Se da questi numeri risaliamo ai rapporti atomici tra i vari componenti, riferiti a una molecola di TiO_2, arriviamo alla tabella seguente:

	I	II	III	media
TiO_2	1	1	1	1
O attivo	0,925	0,983	1,01	0,969
Ba	1,38	1,33	1,41	1,37
C_2O_4	1,855	1,805	1,845	1,835

Supponendo che tutto il bario sia combinato col residuo ossalico, otteniamo per la composizione media del sale la espressione:

$$(Ba\,C_2\,O_4)_{1,37}\ ,\ Ti\,O_3\ ,\ (C_2\,O_3)_{0,46}$$

Evidentemente, non può trattarsi di un composto unico, mentre d'altra parte la concordanza dei risultati fa escludere la possibilità di un notevole errore sperimentale. La sola interpretazione logica che si può dare è che si tratti di una miscela di ossalato baritico con un sale complesso $(Ba\,C_2\,O_4)_2\,(Ti\,O_3)_2\,.\,C_2\,O_3$ (analogo ai sali potassico e sodico), miscela che si formerebbe dalla reazione fra titanossalato sodico, acqua ossigenata, e sale di bario a questo modo:

$$2\,TiO\,(C_2\,O_4\,Na)_2 + 2\,H_2\,O_2 + 3\,Ba\,X_2 = (Ba\,C_2\,O_4)_2\,(Ti\,O_3)_2\,C_2\,O_3 + \\ + Ba\,C_2\,O_4 + 4\,NaX + 2\,HX + 2\,H_2O\ (^1).$$

La composizione del precipitato si avvicina infatti assai a quella voluta dalla precedente equazione, cioè $(Ba\,C_2\,O_4)_{1,5}\ ,\ Ti\,O_3\ ,\ (C_2\,O_3)_{0,5}$ (il difetto di ossalata baritico è verosimilmente dovuto all'azione dissolvente dell'acido acetico che viene a liberarsi) e a questo modo si spiega come tutte le varie frazioni esaminate abbiano una composizione praticamente costante, e come per ottenersi precipitato sia necessaria la presenza di un anione debole come l'acetico, che dà un acido assai poco jonizzato.

Naturalmente, con questo non intendo aver posto fuori di dubbio la costituzione del sale di bario, di cui si ripeterà la preparazione in condizioni diverse e migliori; mi contento solo di aver dimostrato che già i primi risultati ottenuti possono assai semplicemente interpretarsi attribuendo al sale in questione la stessa formula trovata pei corrispondenti derivati sodico e potassico.

Come ho sopra accennato, anche con aggiunta di cloruro calcico al titanossalato sodico aggiunto di $H_2\,O_2$ si ha, in soluzione di acetato ammonico, un precipitato giallo, che è stato pure preparato in tre frazioni, e completamente analizzato. I risultati, sebbene non abbastanza buoni per essere pubblicati, concordano però coi precedenti nel senso di mostrare che ad ogni molecola di $Ti\,O_2$ corrisponde un atomo di ossigeno attivo e che vi è solo

(1) Questa equazione esprime soprattutto la relazione quantitativa fra le sostanze che entrano in reazione, e i prodotti che se ne ottengono, senza volere rappresentare il meccanismo vero della reazione; contro quest'ultima interpretazione potrebbe infatti obiettarsi che probabilmente già nella soluzione il titanossalato sodico è tutto scisso nel persale $(Na_2\,C_2\,O_4)_2\,(Ti\,O_3)_2\,.\,C_2\,O_3$ e in acido ossalico, sebbene veramente non sempre ciò che si precipita, per alterazione del solvente, da una data soluzione, debba aver preesistito, nelle stesse proporzioni, nella soluzione iniziale, e anzi nel caso attuale da vari indizi possa arguirsi che debbono esistere altri ossalati complessi del $Ti\,O_2$ oltre quelli isolati. È una questione che potrà risolversi solo coll'applicazione dei metodi chimico-fisici.

un piccolo eccesso di residuo ossalico oltre quello equivalente al calcio presente.

Trattando il titanossalato sodico $+ H_2O_2$ con acetato di piombo si può ottenere allo stesso modo un precipitato giallo, contenente piombo, titanio, acido ossalico e ossigeno attivo, ma dato i risultati ottenuti coi sali di bario e calcio, e considerando inoltre la tendenza che ha il piombo a dare sali basici, non si è ritenuto per ora conveniente farne l'analisi.

In una Nota successiva si esporranno alcune considerazioni generali sui composti sopra descritti.

Chimica. — *Costituzione dell'acido fluoridrico* (1). Nota di G. Pellini e L. Pegoraro presentata dal Socio G. Ciamician.

L'acido fluoridrico nel suo comportamento chimico e fisico si differenzia in modo evidente dagli altri tre acidi alogenici. Particolarmente interessante è la capacità dell'acido fluoridrico di formare coi metalli alcalini i cosidetti fluoridrati, ragione per cui noi possiamo essere indotti a ritenere che esso possieda una costituzione differente dagli altri acidi alogenici — HCl, HBr, HI — e si comporti come un acido bibasico H_2Fl_2 formando sali acidi del tipo $M'HFl_2$ e sali neutri del tipo M'_2Fl_2.

Numerose sono state le ricerche per stabilire se il suo peso molecolare debba essere uguale a 20 oppure a 40 e si debba perciò scrivere HFl oppure H_2Fl_2.

Le determinazioni di densità di vapore eseguite dal Gore (2) alla temperatura di 100° e da Thorpe e Hambly al di sopra di 88° (3) conducono ad un valore corrispondente alla formola semplice HFl, mentre che quelle eseguite dal Mallet (4) alla temperatura di 25°, conducono alla formola raddoppiata H_2Fl_2.

Nel comportamento termochimico l'acido fluoridrico si diversifica notevolmente dagli acidi cloridrico, bromidrico e iodidrico. Dalle misure di Thomsen (5) risulta che il calore di neutralizzazione dell'acido fluoridrico è più grande che quello degli altri tre acidi (circa 18-19 % in più) e più elevato del 4 % di quello dell'acido solforico: inoltre per azione dell'acido fluoridrico sul fluoruro sodico si avverte uno sviluppo considerevole di calore, mentre che gli altri acidi alogenici agendo sui corrispondenti sali sodici

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.
(2) *Philosophical Magazine*, 1869 e seg.
(3) Journ. Chem Soc., *55*, 103.
(4) Amer. Chem. Journ., *3*, 189 (1881).
(5) Therm. Untersuch., *1*, 158; Guntz, Ann. chim. phys., 3, 5 (1884).

dànno luogo ad uno sviluppo di calore trascurabile: infine l'avidità dell'acido fluoridrico è assai piccola in confronto di quella dell'acido cloridrico.

In seguito Thomsen (1) ha misurato le quantità di calore che si sviluppano per aggiunta progressiva di acido fluoridrico all'acido silicico e conclude dalle sue misure che all'acido fluoridrico in soluzione acquosa compete la formola doppia $H_2 Fl_2$ e può dar luogo a sali acidi del tipo $R^n . n (Fl_2 H)$ ed a sali neutri del tipo $R^n n Fl$.

Sull'acido libero e sui sali esistono le misure elettriche di Ostwald (2), di Walden (3), di Kohlrausch e Steinwehr (4), di Fox (5) e quelle recentissime di Deussen (6).

L'Ostwald ha misurato la conduttività degli acidi alogenici liberi trovando pure una notevole differenza fra il comportamento dell'acido fluoridrico e quello degli altri tre acidi.

	H Fl	H Cl	H Br	H I
v	$\mu_{25°}$	$\mu_{25°}$	$\mu_{25°}$	$\mu_{25°}$
4	29.6	366	377	376
32	59.5	393	398	397
1024	224	—	405	404

Esso però differisce per i valori della conducibilità molecolare anche dagli acidi bibasici.

Recentemente Deussen ha studiato l'energia dell'acido fluoridrico misurando la velocità d'inversione dello zucchero di canna. La costante di inversione per l'acido fluoridrico è all'incirca 17 volte più piccola che quella trovata da Ostwald per l'acido cloridrico. Quando una molecola di acido fluoridrico è sciolta in 1000 litri l'acido è circa per metà dissociato. La costante di dissociazione dell'acido fluoridrico messa in confronto con quella dell'acido acetico (acido debole e contenente in soluzione concentrata molecole doppie) con quella di un acido bibasico debole come l'acido succinico e di un acido bibasico forte come l'acido fumarico, non fornisce nessun dato positivo per decidere se l'acido fluoridrico sia bibasico o possegga molecola doppia.

	Ac. acetico	ac. succinico	ac. fumarico	ac. fluoridrico
v	$k . 10^4$	$k . 10^5$	$k . 10^5$	$k . 10^5$
8	0.180	—	—	117
16	0.179	6.62	—	98.7
32	0.182	6.62	93	88.8
1024	0.178	6.68	110	78.2

(1) Therm. Untersuch., *2*, 415 ff.
(2) Journal für. prak. Chemie, *32*, 302 (1885).
(3) Zeit. phys. Chemie, *2*, 58 (1888).
(4) Landolt, *Phys. chem. Tabellen*, 1905.
(5) Zeit. anorg. Chemie, *35*, 135.
(6) Zeit. anorg. Chemie, *44*, 300 (1905).

Secondo Ostwald e Deussen la conduttività dell'acido fluoridrico è più piccola di quella dell'acido monocloracetico, mentre che la costante d'inversione per H Fl $\frac{N}{1}$ è un po' più grande di quella dell'acido monocloracetico ed un po' più piccola di quella dell'acido fosforico

$$4.76 — 5.7 — 6$$

avvicinandosi più a quest'ultimo acido e molto meno all'acido arsenico che alla stessa normalità possiede una costante d'inversione di 4.65.

Per l'acido fluoridrico esiste perciò un parallelismo completo fra la velocità d'inversione e la conduttività.

Inoltre Deussen studiando la velocità d'inversione delle soluzioni diluite di acido fluoridrico trova che essa non può paragonarsi a quella di un acido monobasico come il formico nè a quella di un acido bibasico come l'acido solforico, ma rappresenta un termine intermedio fra un acido monobasico ed uno bibasico.

Interessante è pure il fatto studiato da Deussen della influenza dei sali neutri sopra il processo di inversione con l'acido fluoridrico. È noto che l'aggiunta di sali neutri ad acidi di diversa energia accelera o ritarda la velocità di inversione, e precisamente per gli acidi forti monobasici avviene una accelerazione, per gli acidi deboli una diminuizione. L'acido solforico acido bibasico tipico si comporta come un acido debole. Aggiungendo all'acido fluoridrico quantità crescenti di fluoruro potassico la velocità d'inversione viene ritardata per cui sicuramente esso si comporta come un acido debole ma anche come un acido bibasico.

Le misure di conduttività dei fluoruri vennero eseguite da Walden e da Kohlrausch e Steinwehr.

Dai valori di Walden per la conduttività equivalente delle soluzioni acquose si deduce:

	v	$\mu_{25°}$	
Na Fl	1024	104.0	$\Delta = 11.0$
	32	93.0	
K Fl	1024	126.1	$\Delta = 11.4$
	32	114.7	

Dai valori della conduttività equivalente delle soluzioni acquose a 18° di Kohlrausch e Steinwehr si deduce:

	v	$\mu_{18°}$
Na Fl	1000	87.86
	200	77.03
K Fl	1001	108.89
	200	97.73

Dai valori tanto di Walden come di Kohlrausch e Steinwehr risulta per i fluoruri neutri di soda e potassa un comportamento perfettamente analogo a quello dei cloruri corrispondenti: e l'acido fluoridrico si comporta come un acido monobasico.

Per studiare la costituzione dell'acido fluoridrico vennero eseguite anche alcune determinazioni di punto di congelamento delle soluzioni acquose, tanto dell'acido, quanto dei sali. I punti di congelamento delle soluzioni acquose dell'acido vennero eseguite già da tempo da Paternò e Peratoner ([1]). Confrontando i valori dell'abbassamento molecolare dell'acido cloridrico e quelli dell'acido fluoridrico ed avendo trovato per il primo valori di circa 36 e per il secondo di circa 20 giudicarono in base alla legge di Raoult che all'acido fluoridrico dovesse appartenere la formola doppia $H_2 Fl_2$. Ora però dopo lo sviluppo della teoria di Arrhenius noi dobbiamo dare ai valori di Paternò e Peratoner un significato diverso, e cioè, mentre l'acido cloridrico è praticamente del tutto dissociato, l'acido fluoridrico non lo è che in piccola parte e quindi appunto da dette esperienze si deduce che all'acido fluoridrico spetta in soluzione acquosa la formola H Fl. Appare perciò strano che la conclusione suaccennata di Paternò e Peratoner, che si poteva perfettamente comprendere all'epoca delle loro esperienze, sia riportata senza critica in trattati recenti come nel Moissan, *Traité de Chimie minérale* e nel Dammer, *Handbuch der anorganische Chemie* Band IV. Anzi se si calcolano i valori di *i* dalle esperienze crioscopiche di Paternò e Peratoner e si confrontano con quelli ricavati a concentrazioni uguali dalle determinazioni della conduttività elettrica di Ostwald si trovanno numeri perfettamente concordanti.

Recentemente W. Biltz e I. Meyer ([2]) esaminando il comportamento crioscopico del fluoruro potassico in soluzione acquosa trovano che esso è dissociato secondo l'equazione $K Fl = K' + Fl'$, perchè il peso molecolare dedotto dall'abbassamento del punto di congelamento è quasi la metà del calcolato. Infine Eggelins e I. Meyer ([3]) hanno trovato che il fluoruro di rubidio Rb Fl è dissociato abbastanza in soluzione ed il peso molecolare dedotto dal punto di congelamento è all'incirca la metà del teorico: mentre che il fluoridrato è dissociato secondo lo schema $Rb' + H Fl_2'$ ed il peso molecolare calcolato dal punto di congelamento oscilla fra i valori di 63 — 65,5, mentre che il teorico è 124. Da ciò questi autori deducono che il fluoridrato di rubidio si comporta come l'acido fluoridrico bimolecolare.

Da uno sguardo generale alla letteratura riguardante la costituzione dell'acido fluoridrico si vede che la questione della grandezza molecolare di questo acido non è ancora risolta in modo completo.

([1]) Atti dell'Acc. dei Lincei (4) *6*, 306 (1890).
([2]) Zeit phys. Chemie, *40*, 202 (1902).
([3]) Zeit. anorg. Chemie, *46*, 174 (1905).

Per consiglio del prof. G. Bruni, Direttore dell'Istituto chimico dell'Università di Padova, noi abbiamo cercato di risolvere la questione seguendo il metodo fondato sulle variazioni della conduttività elettrica di una determinata quantità di acido fluoridrico durante la neutralizzazione con le basi: metodo usato da diversi autori e specialmente da Miolati e Mascetti [1] per precisare la costituzione di parecchi acidi inorganici polibasici.

Le determinazioni vennero eseguite alla temperatura di 25°. Il recipiente contenente gli elettrodi platinati e le soluzioni da esaminarsi era costituito da un bicchiere fatto completamente in paraffina. 2 ccm³ di acido fluoridrico purissimo misurati con apposita pipetta paraffinata venivano introdotti in un palloncino paraffinato e dopo aggiunta di quantità variabili di alcali si portava il volume a 50 ccm. La determinazione del titolo della soluzione di acido venne eseguita per via volumetrica usando come indicatore la fenolftaleina e seguendo esattamente le indicazioni del Traedwell.

2 ccm. di acido fluoridrico contengono gr. 0,00578 di H Fl e vengono neutralizzati da ccm. 14,5 di KOH, Na OH, NH_3 $\frac{H}{50}$. Da cui risulta $v = 173$; $\mu_{25°} = 120{,}2$.

Numero dei ccm.³ di alcali $\frac{N}{50}$	KOH $\times 10^3$	Na OH $\times 10^3$	NH_3 $\times 10^3$	Molecole di alcali per una di acido
0	0,695	0,695	0,695	0,00
2	0,616	0,598	0,598	0,277
4	0,569	0,539	0,563	0,5 54
6	0,543	0,493	0,554	0,832
7	0,540	—	—	0,970
7,25	0,538	0,482	0,553	1,00
8	0,558	0,489	0,559	1,109
10	0,575	0,511	0,577	1,386
12	0,613	0,527	0,624	1,664
14	0,660	0,565	—	1,941
14,5	0,676	0,574	0,703	2,00
16	0,752	0,614	0,725	2,219
18	0,900	0,759	0,739	2,496
20	1,085	0,923	0,755	2,774

[1] Gazz. chim., 1901 *a*, pag. 93.

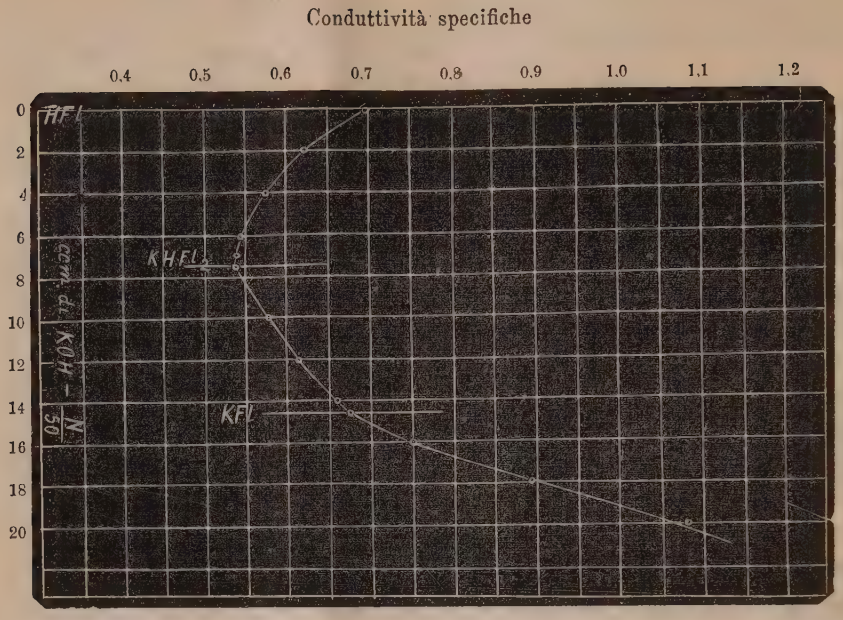

Conduttività specifiche
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1,0
1,1
1,2
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
HFl
KHFl2
KFl
ccm. di KOH - N/50

Fig. 1.

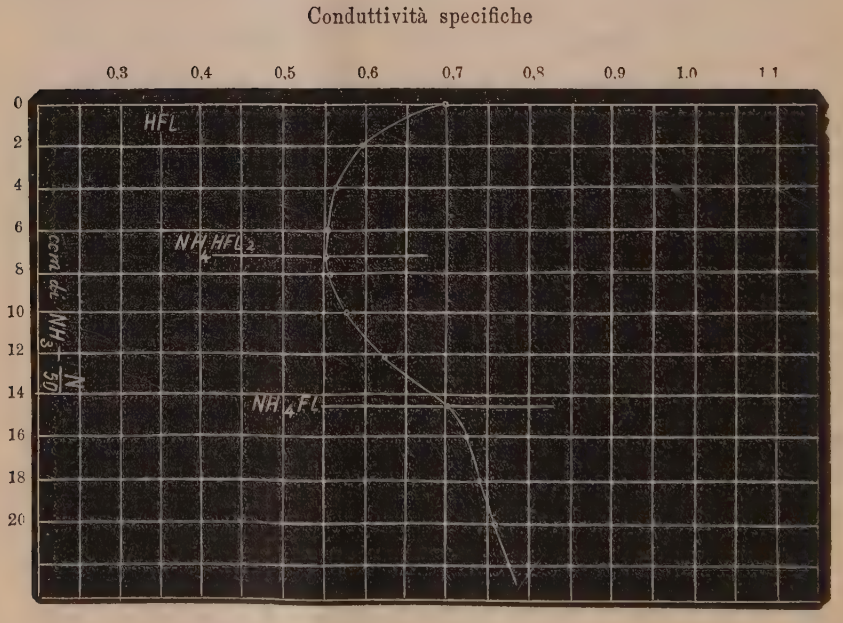

Conduttività specifiche
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1,0
1,1
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
HFl
NH4HFl2
NH4Fl
ccm. di NH3 - N/50

Fig. 2.

Per i sali neutri si calcolano le seguenti conduttività molecolari: KFl — 117; Na Fl — 98,3; cifre che stanno in accordo assai soddisfacente con quelle di Walden.

Dall'esame dei valori dati nella tabella e dalla rappresentazione grafica di essi appare evidente che l'acido fluoridrico si comporta come un acido bibasico a funzione mista cioè come formato da un acido monobasico forte e da un acido monobasico debole: esso assomiglia all'acido solforoso, selenioso, cromico, arsenico, fosforoso studiati dal Miolati.

Per calcolare le frazioni di molecola richieste per neutralizzare una molecola di acido noi abbiamo dovuto introdurre nel calcolo il peso molecolare corrispondente a $H_2 Fl_2$.

Allora si vede che quando si aggiunge per una mol. di $H_2 Fl_2$ una molecola di alcali si ha un minimo nel valore della conduttività specifica, corrispondente alla formazione di $K^{\cdot} | H Fl_2'$: ed un'altra variazione brusca dei valori di conduttività quando è raggiunta la neutralizzazione completa.

Il sale acido conduce meno del sale neutro almeno nelle soluzioni piuttosto concentrate con le quali noi abbiamo operato.

Fisiologia. — *Gli ordegni nervosi periferici del ritmo respiratorio nei pesci teleostei: Ricerche anatomiche e sperimentali* (1). Nota del dott. Umberto Deganello, già Aiuto nel R. Istituto Fisiologico di Padova, ora Assistente volontario nella R. Clinica Medica di Roma, presentata dal Socio L. Luciani.

La presente Nota è il breve riassunto di una serie sistematica di ricerche anatomiche e sperimentali, da me eseguite, sull'innervazione respiratoria dei pesci ossei: quanto prima sarà pubblicato il lavoro completo, cui questa Nota si riferisce.

Tale lavoro ho diviso in due parti. Nella *prima* mi sono occupato, dal punto di vista anatomico, dei singoli *muscoli* che effettuano i diversi movimenti respiratorî (origine, inserzione, innervazione, funzione di detti muscoli); indi dei *nervi*, centrifughi e centripeti, capaci di influenzare il ritmo respiratorio (loro decorso, rapporti topografici, tecnica per ricercarli nelle diverse regioni). Nella *seconda parte* ho notato (valendomi della *registrazione grafica*) come avvengono, ed eventualmente come si modificano, i movimenti respiratorî (della mandibola e dell'opercolo) in seguito alla recisione dei singoli nervi centrifughi e centripeti.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Fisiologico della R. Universitá di Roma (diretto dal prof. L. Luciani).

I.

Sulla guida del fondamentale lavoro di Vetter [1] ho eseguito delle preparazioni anatomiche nei pesci ossei *Telestes muticellus, Barbus fluviatilis* mettendo in evidenza i diversi muscoli respiratorî ed ho tracciato un quadro ordinato e succinto delle potenze muscolari (e delle rispettive innervazioni) che effettuano i singoli movimenti *a*) della mandibola *b*) dell'opercolo *c*) degli archi branchiali, dal complesso dei quali movimenti risulta il meccanismo respiratorio, A tutti questi movimenti provvede, nei pesci teleostei, quasi da sola (cioè coll'aiuto di un unico muscolo appartenente alla categoria dei muscoli parietali, del muscolo sterno-joideo, che è innervato dal I + II nervo spinale) la categoria dei muscoli viscerali, i quali formano la muscolatura delle mascelle, degli opercoli, e degli archi branchiali.

I muscoli viscerali in discorso sono innervati dal V + VII e dal IX + X paio di nervi cerebrali.

Da un punto di vista principalmente funzionale e schematico io dividerei l'insieme dei suddetti muscoli (muscoli respiratorî) in due grandi gruppi: α e β.

α) Muscoli destinati a muovere la mandibola e l'opercolo. I movimenti trasmessi a questi due sistemi ossei (mandibola e opercolo) costituiscono, per quanto mi sembra, la parte fondamentale della meccanica respiratoria, avendo lo scopo di aspirare acqua nella cavità oro-branchiale e di espellerla poi dalla medesima cavità. Tutti questi muscoli, ad eccezione di uno, sono innervati dal V e dal VII (nervi che hanno tra loro assai stretti rapporti anatomici). Il solo muscolo sterno-joideo, deputato ad abbassare la mandibola è innervato da un ramo (R. anteriore) dei due primi nervi spinali.

β) Muscoli destinati a muovere gli archi branchiali, collo scopo principale di offrire, nell'atto inspiratorio, la massima superficie di contatto all'acqua che passa attraverso le fessure branchiali. Tutti questi muscoli (ad eccezione del muscolo jo-joideo innervato da un ramo del VII) sono innervati esclusivamente dal IX e dal X, che hanno tra loro così stretti rapporti anatomici da essere, morfologicamente, considerati in un solo gruppo (Wiedersheim).

Com'è facile comprendere, lo studio anatomico particolareggiato (con cenni sull'innervazione e sulla funzione) dei suddetti muscoli permette di penetrare un po' nei particolari del meccanismo respiratorio, particolari che, fino ad ora, furono addirittura trascurati. Infatti il meccanismo respiratorio dei pesci venne studiato finora, sia pure con tecnica rigorosa, soltanto nelle

[1] Vetter B., *Untersuchungen zur vergleichenden Anatomie der Kiemen-und Kiefermusculatur der Fische, II Theil.* Jen. Zeitschr. f. Naturwissenschaft, B. 12, 1878. S. 431-550

sue generalità, nel suo complesso, cioè come la risultante delle azioni complesse di numerosi muscoli i quali vi concorrono attivamente.

Ma per non uscire dai limiti di spazio imposti a questa Nota sono costretto di omettere, qui, la descrizione particolareggiata tanto dei muscoli respiratorî quanto dei diversi nervi (centrifughi e centripeti) dell'apparecchio respiratorio. Anche la descrizione della tecnica da me impiegata nella ricerca

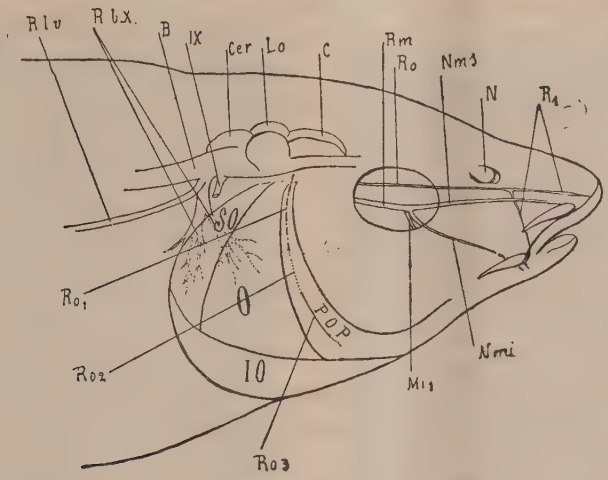


Fig. 1. — Nervi (centrifughi e centripeti) dell'apparecchio respiratorio di *Barbus fluv.* e di *Telestes mut.* (Schema eseguito in base a preparati originali).

Ro, Ramo oftalmico. — R_1, Ramificazioni di esso. — Rm, Ramo mascello-mandibolare. — Nms, Nervo mascellare superiore. — Nmi, Nervo mascellare inferiore. — Mi_1, Ramificazione principale di questo nervo, la quale innerva i fasci posteriori del musc. adductor mandibulae. — Ro_1, Ramo opercolare nel suo decorso lungo la faccia interna dell'osso preopercolare (POP). — Ro_2, Questo ramo nel suo decorso entro il canale osseo del POP. — Ro_3, Questo ramo nel suo decorso lungo la faccia esterna del POP. — IX, Nervo glossofaringeo. — RbX, Rami branchiali del nervo vago. — Rlv, Ramus lateralis vagi. [IX, RbX, Rlv, sono disegnati quali si riscontrano nel *Telestes mut.* — Tutti gli altri rami nervosi sono disegnati quali si riscontrano nel *Barbus fluv.*].

B, Bulbo. — Cer, Cervelletto. — Lo, Lobi ottici. — C, Cervello. — POP, Osso preopercolare. — O, Osso opercolare. — SO, Osso subopercolare. — IO, Osso interopercolare. — N, Fossa nasale.

di tali nervi (dietro la guida di numerose preparazioni anatomiche che ho eseguito sul *Barbus* e sul *Telestes*) deve essere qui, per la suddetta ragione, completamente omessa.

II.

Ho eseguito le mie esperienze su due specie di pesci ossei (*Barbus fluv.*, *Telestes muticellus*) collo scopo di determinare l'influenza che i diversi nervi, principalmente cranici (centrifughi e centripeti), esercitano sul ritmo respi-

ratorio di detti animali. Per lo studio di questo argomento ho impiegato il metodo grafico e mi sono servito della recisione (o dello strappo) dei singoli nervi in punti diversi del loro decorso. Ho registrato graficamente i movimenti della mandibola e insieme quelli dell'opercolo, servendomi, nello stesso tempo, a scopo di sussidio e di controllo, anche della semplice osservazione diretta dei suddetti movimenti.

Di ogni animale registravo prima tali movimenti *a nervi intatti*; indi facevo la stessa registrazione dopo aver reciso (o strappato) un determinato o determinati rami nervosi. Affinchè le grafiche precedenti la recisione nervosa fossero il più esattamente confrontabili colle grafiche che si ottenevano dopo la recisione (o strappamento) del nervo, io preparavo sull'animale — prima di qualsiasi registrazione — il nervo che volevo recidere, bene isolandolo in modo che per aggredirlo (a momento opportuno) non occorreva altro che divaricare i lembi della ferita già fatta e recidere semplicemente il nervo preparato: così procedendo veniva ridotto (dopo la prima registrazione) al *minimum* indispensabile il trauma che era necessario per la recisione del ramo nervoso.

Il più delle volte, poi, la recisione (o strappo) del nervo veniva eseguita lasciando l'animale perfettamente immobile nell'apparecchio di fissazione, per cui tutte le condizioni dell'esperimento, sia prima che dopo la recisione del nervo, rimanevano invariate.

La registrazione grafica contemporanea del duplice movimento fu eseguita mediante un doppio miografo secondo le norme indicate da van Rynberk (1) e descritte per esteso da Kuiper (2).

Mi limito, qui, a riassumere brevemente, in modo sintetico, i risultati ottenuti.

1°. *La recisione uni- e bi-laterale del r. oftalmico* (entro la cavità orbitale) non modifica in alcun modo il ritmo respiratorio dei pesci ossei.

2°. *La recisione uni- e bi-laterale del r. lateralis vagi* non produce alcuna modificazione del ritmo respiratorio.

3°. *La recisione unilaterale del nervo mascellare superiore* (entro l'orbita) fa diminuire la frequenza degli atti respiratorî e rende meno ampî i movimenti sia della mandibola che degli opercoli (fig. 2, 3). Tali modificazioni del ritmo respiratorio sono rese ancora più intense dalla *recisione bilaterale* del nervo in discorso (fig. 4, 5).

4°. *La recisione uni- e bi-laterale del nervo mascellare superiore* e del *r. oftalmico* dà risultati analoghi a quelli della recisione uni- e bilaterale del solo nervo mascellare superiore.

(1) Van Rynberk G., *Ricerche sulla respirazione dei Pesci. Meccanismo e riflessi respiratorii.* Rendic. della R. Accad. dei Lincei, vol. XIV, serie 5ª, pp. 708-718, 1905.

(2) Kuiper T., *Untersuchungen über die Atmung der Teleostier.* Pflüger's Archiv, Bd. 117, 1907.

5°. *La recisione bilaterale del r. oftalmico, del nervo mascellare superiore e del r. lateralis vagi* produce modificazioni del ritmo respiratorio analoghe a quelle che si manifestano dopo la recisione bilaterale del solo nervo mascellare superiore (fig. 6, 7): nel primo caso però (recisione simultanea dei tre rami nervosi) le modificazioni sono più intense che non nel secondo caso (recisione del solo nervo masc. sup.).

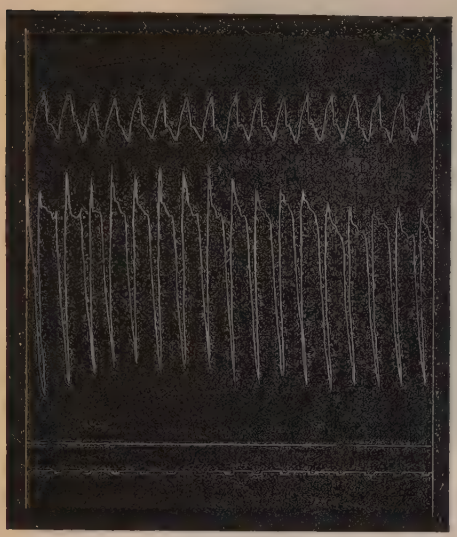


Fig. 2 (1).

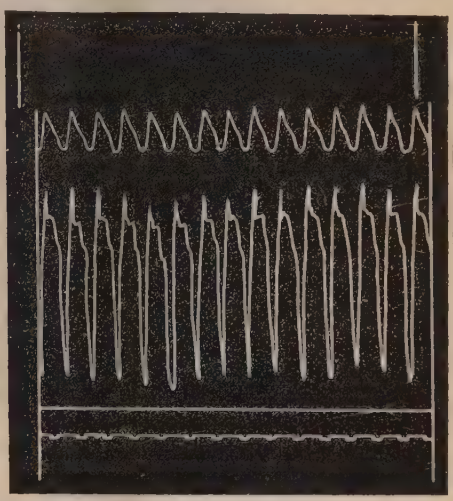


Fig. 3.

Barbus. fluv. (gr. 220, cc. 215). Temp. dell'acqua 13° C. — 29. III. 1907.

Fig. 2, prima della recisione (72 respir. al 1'). — Fig. 3, dopo la *recisione unilat.* del n. mascellare sup. entro l'orbita (60 respir. al 1'). V. pag. 282, 3°.

6°. *La recisione unilaterale dei rami branchiali* (*del IX e del X*) fa diminuire la frequenza degli atti respiratorî nonchè l'ampiezza delle escursioni mandibolari e opercolari (fig. 8, 9). Tali modificazioni del respiro aumentano di intensità se si fa la *recisione bilaterale* dei detti rami (fig. 10), e si esagerano ancora di piu se in luogo della recisione si fa lo *strappo* dei medesimi tanto da determinare, in quest'ultimo caso, la cessazione del respiro dopo 20'-30' dallo strappo (per schok?).

7°. *La recisione unilaterale del nervo mascellare inferiore* (o nervo mandibolare) entro il cavo orbitale (un po' distalmente al punto in cui esso

(1) In questa figura e nelle seguenti, ove non esistano indicazioni speciali, il tracciato superiore rappresenta i movimenti dell'opercolo (tratti discendenti = abduzione dell'opercolo, tratti ascendenti = adduzione dell'opercolo), il tracciato inferiore rappresenta i movimenti della mandibola (tratti ascendenti = abduzione della mandib., tratti discendenti = adduz. della mandib.) — Il tempo è segnato in *secondi* al disotto dell'orizzontale.

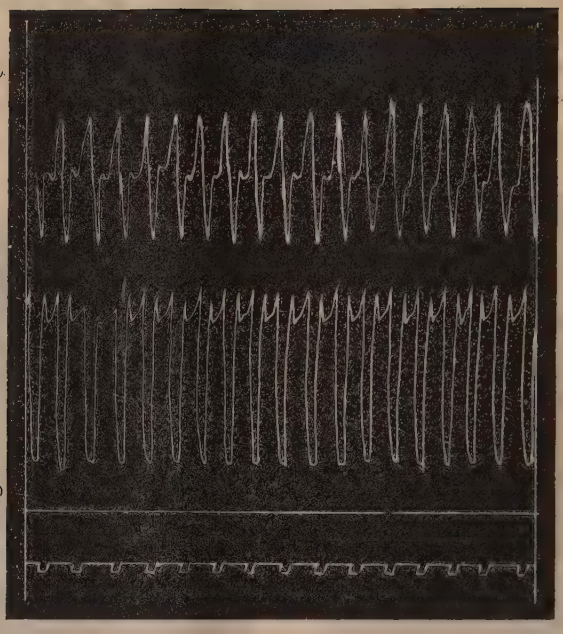


Fig. 4.

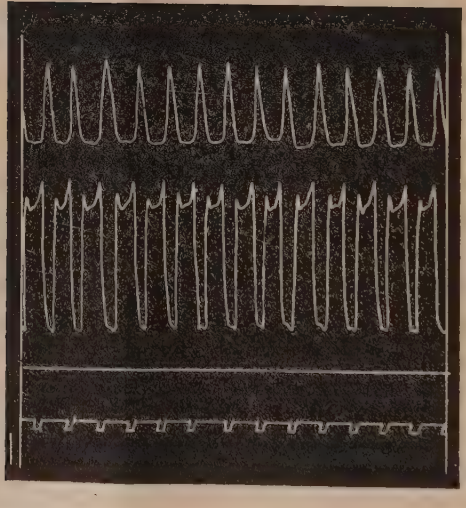


Fig. 5.

Telestes mut. (gr. 140, cc. 136). Temp. 12°. — 21. IV. 1907.

Fig. 4, dopo la *recisione unilaterale* del nervo mascellare sup., entro l'orbita (75 resp. al 1′).

Fig. 5, dopo la *recisione bilaterale* del nervo mascellare sup., entro l'orbita (63 resp. al 1′). V. pag. 282, 3°.

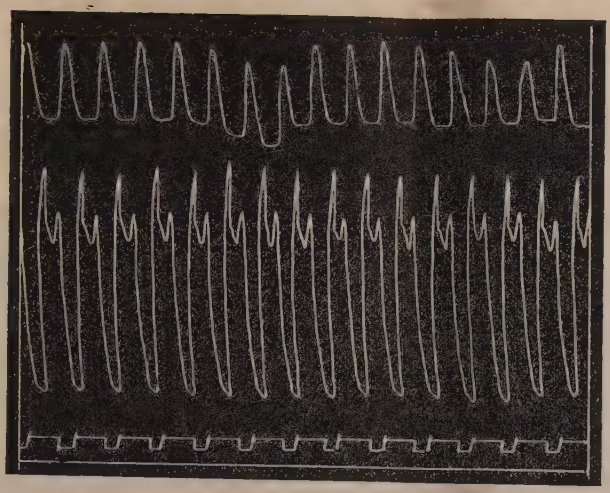


Fig. 6.

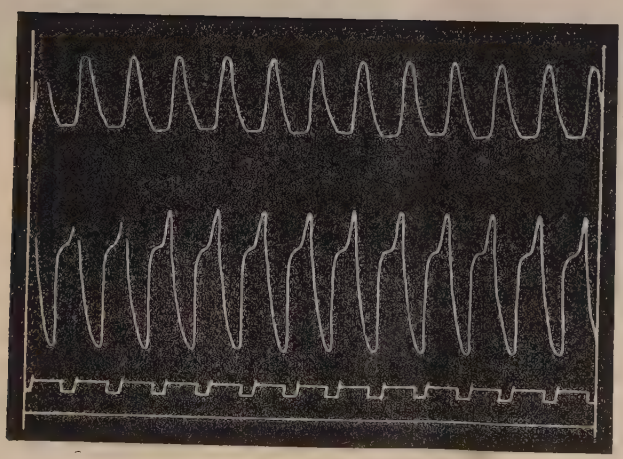


Fig. 7.

Telestes mut. (gr. 250, cc. 245). Temp. 16°. — 15. IV. 1907.

Fig. 6, prima della recisione (75 respir. al 1′).

Fig. 7, dopo la *recisione bilaterale* del r. oftalmico e del nervo mascellare sup. (entro l'orbita), nonchè del r. lateralis vagi (sulla regione dorso-laterale del tronco): 60 respir. al 1′. — V. pag. 283, 5°.

Queste due Fig. sono ridotte a $^2/_3$ dell'originale.

si separa dal nervo mascellare superiore) lascia immutata la frequenza del respiro o la fa leggermente aumentare, fa diminuire l'ampiezza delle escursioni mandibolari e aumentare leggermente l'ampiezza delle escursioni opercolari.

La recisione bilaterale del nervo mascellare inferiore (entro la cavità orbitale) dà effetti differenti a seconda del punto in cui si recide il nervo: *a*) se lo si recide al disotto del punto in cui esso si separa dal nervo ma-

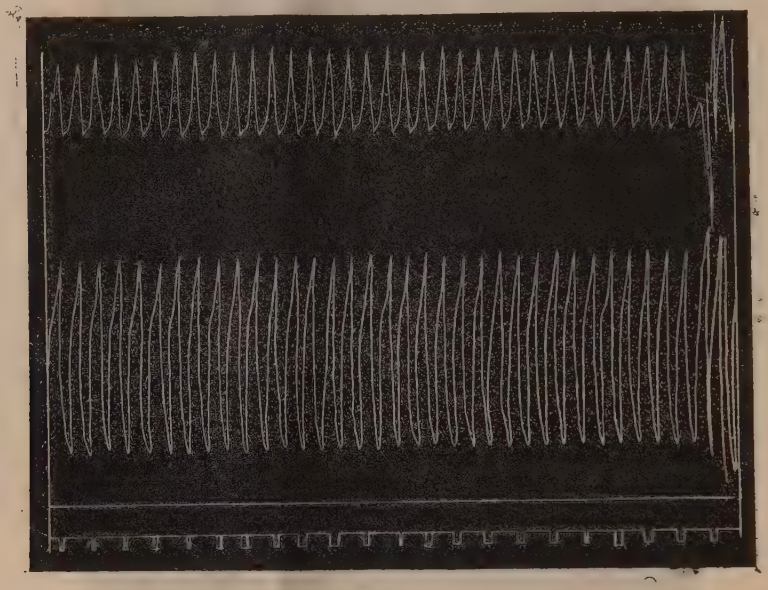


Fig. 8.

Telestes mut. (gr. 120, cc. 116). Temp. 10°. — 12. II. 1907.

Fig. 8, prima di qualsiasi recisione (95 respir. al 1'). — V. Fig. 9, 10.

scellare superiore, cioè al di sotto di quel ramo nervoso che si stacca dal nervo mandibolare a livello del margine anteriore del *musculus levator arcus palatini* e che anima i fasci posteriori e inferiori del *musculus adductor mandibulae*, in questo caso, la frequenza del respiro rimane immutata o lievemente aumentata e la mandibola continua a muoversi sebbene con minore ampiezza di prima; gli opercoli invece compiono escursioni leggermente più ampie di prima. — Se la recisione si esegue *b*) un po' più prossimalmente, cioè nel punto in cui il nervo mandibolare si separa dal nervo mascell. sup., si ottiene l'immobilità della mandibola, mentre gli opercoli continuano a muoversi ritmicamente colla stessa frequenza ed ampiezza di prima. — Se la recisione vien fatta *c*) al di fuori della cavità orbitale, cioè ventralmente ad essa, non si ottiene alcuna modificazione negli atti respiratorî. Ciò si spiega tenendo presente che i rami muscolari più importanti (destinati al *musc.*

adductor mandibulae e al *musc. dilatator operculi*) si staccano al di sopra del punto in cui fu fatta questa recisione.

8°. *a*) *La recisione unilaterale del r. mascello-mandibolare nel suo tratto prossimale* (prima della sua entrata nell'orbita) fa diminuire la fre-

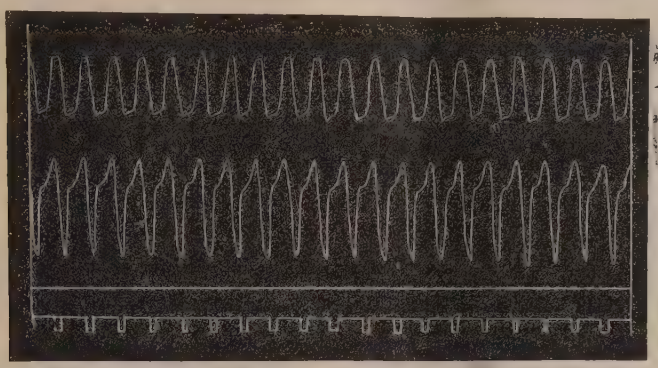


Fig. 9.

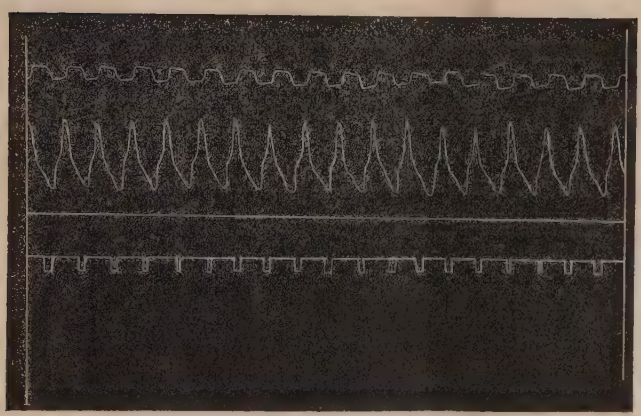


Fig. 10.

Telestes mut., quello stesso della Fig. 8 (gr. 120, cc. 116). Temp. 10°. — 12. II. 1907.

Fig. 9, dopo la *recisione unilaterale* dei rami branchiali (del IX e del X): 65 respir. al 1′.

Fig. 10, dopo la *recisione bilaterale* dei rami branchiali (del IX e del X): 55 respir. al 1′. — V. pag. 283, 6°.

quenza del respiro nonchè l'ampiezza dei movimenti mandibolari e dei movimenti di quell'opercolo che corrisponde al lato operato. Aumenta invece l'ampiezza dei movimenti di quell'opercolo che corrisponde al lato non operato: probabilmente questo opercolo tende a compensare la diminuita funzione dell'altro.

La recisione bilaterale del r. mascello-mandibolare nel suo tratto prossimale (come sopra) immobilizza la mandibola e gli opercoli.

Questi risultati si spiegano tenendo presente che al di sotto del taglio si staccano dal r. mascello-mandibolare, il nervo mascellare inferiore (v. risultati della recisione di questo), nonchè il nervo mascellare superiore (v. risultati della recisione di questo), e inoltre quel ramo nervoso che si reca al *musc. dilatator operculi*, muscolo che, si può dire, da solo compie l'abduzione dell'opercolo rispettivo.

b) *La recisione uni- e bi-laterale del r. mascello-mandibolare nel suo tratto distale* (entro il cavo orbitale) dà risultati analoghi a quelli accennati in 8° *a*) per quanto riguarda la frequenza del respiro e i movimenti della mandibola; per quanto riguarda i movimenti dell'opercolo, essi rimangono più o meno alterati a seconda che il taglio cade al di sotto o al di sopra del punto, da cui si stacca il ramo nervoso che si porta al *musc. dilatator operculi*.

9°. I) *La recisione unilaterale del r. opercolare* nel tratto in cui esso si porta dal cranio all'opercolo, non influenza punto nè la frequenza nè l'ampiezza dei movimenti respiratorî. Ciò si spiega tenendo presente che i piccoli rami nervosi i quali si distribuiscono al *musc. adductor operculi* e al *musc. levator operculi* si staccano dal r. opercolare al di sopra del punto in cui è possibile praticare, ivi, la recisione del nervo in discorso.

II) *Strappando* invece il r. opercolare (di un lato) all'altezza sopra indicata, la frequenza del respiro talvolta diminuisce, rimangono immutati i movimenti dell'opercolo corrispondente al lato non operato, mentre diminuisce notevolmente l'ampiezza delle escursioni compiute dall'opercolo del lato leso (talvolta si ottiene l'immobilità di quest'ultimo opercolo). Le escursioni della mandibola si fanno leggermente più ampie (fig. 11-13). — Ponendo in rapporto quest'ultimo fatto coll'altro, già constatato, che in seguito a recisione del nervo mascellare inferiore la diminuita ampiezza dei movimenti mandibolari si accompagna, talvolta, a un aumento d'ampiezza dei movimenti opercolari, si rileva la tendenza in questi due apparati — mandibola, opercolo — (o meglio nei loro ordegni motori) di compensarsi a vicenda.

Nei casi in cui allo *strappamento bilaterale* del r. opercolare succede l'immobilità d'ambedue gli opercoli, la mandibola continua tuttavia a muoversi da sola per qualche ora.

Devo infine aggiungere che i rapporti reciproci fra movimenti della mandibola e movimenti dell'opercolo si conservarono sempre come di norma in tutte le esperienze praticate.

Brevi considerazioni.

I risultati di queste ricerche depongono a favore dell'importanza che hanno gli impulsi centripeti (originanti specialmente dalla mucosa del

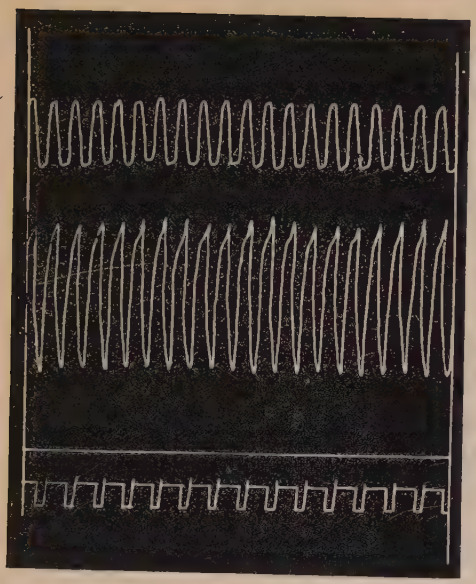


Fig. 11.

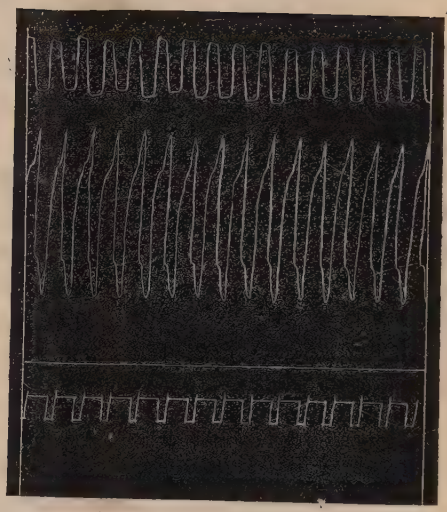


Fig. 12.

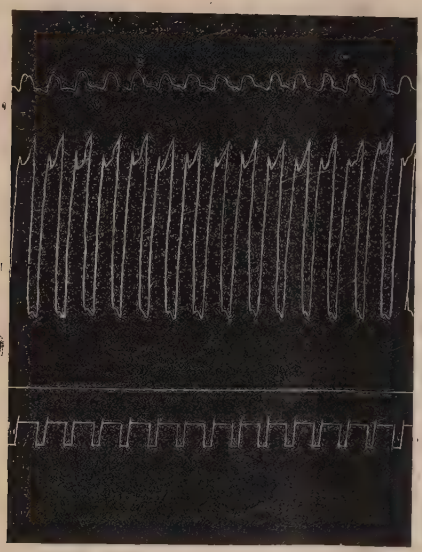


Fig. 13.

Telestes mut. (gr. 120, cc. 116). Temp. 12°. — 22. II. 1907.

Fig. 11, prima dello strappamento. (Il tracciato superiore rappresenta i movimenti dell'*opercolo di sinistra*).

Fig. 12, dopo lo strappamento del *r. opercolare di sinistra*, nel tratto in cui esso si porta dal cranio all'opercolo. (Il tracciato superiore rappresenta i movimenti dell'*opercolo di destra*, lato non operato).

Fig. 13, come nella fig. 12. (Il tracciato superiore rappresenta i movimenti dell'*opercolo di sinistra*, lato operato). V. pag. 288, 9°, II.

cavo orale, tratto superiore, e dal labbro superiore) nel determinare, in via riflessa, gli atti respiratorî dei pesci teleostei. Infatti, da quanto abbiamo visto, possiamo in via d'ipotesi dedurre che il *nervo mascellare superiore* principalmente (nervo che provvede di fibre centripete la muccosa orale, tratto superiore, e il labbro superiore) possiede un tono sui centri respiratorî per il fatto che la recisione di esso diminuisce la frequenza e l'ampiezza di tali movimenti. A questo riguardo anzi è da notare che mentre la recisione bilaterale del solo r. oftalmico, o quella del solo r. lateralis vagi non esercita alcuna influenza sul meccanismo respiratorio, gli effetti che si ottengono qualora alla recisione bilaterale simultanea di questi due nervi si associ la recisione bilaterale del nervo mascellare superiore sono più marcati che non nei casi in cui si recide il solo nervo mascellare superiore d'ambo i lati. Questo fatto si può, forse, spiegare nel senso che fin che è illeso il nervo mascellare superiore (come il più importante, fra i tre rami nervosi, — per quanto risulta dalle mie ricerche — apportatore di impulsi ai centri respiratorî) esso supplisce, compensa la mancata funzione degli altri due nervi (r. oftalmico, r. lateralis vagi): quando poi viene preso di mezzo anche il nervo mascellare superiore è tolta la possibilità di un tale compenso, e per ciò si ottengono effetti maggiori. Trattandosi però, in questo caso, della recisione simultanea di 6 rami nervosi (3 per lato) non è da escludersi che anche il trauma contribuisca a provocare le già descritte modificazioni del respiro, per quanto esse siano state ottenute (impiegando le cautele accennate) dopo un trauma che era ridotto al minimum indispensabile per ottenere lo scopo. I pesci teleostei si comporterebbero, sotto questo riguardo, un po' diversamente dai vertebrati superiori (mammiferi). Difatti in questi ultimi tutti i nervi centripeti, all'infuori del vago, capaci di influenzare in via riflessa la meccanica respiratoria, sono *normalmente* inattivi e non entrano in attività che quando sono eccitati ad arte o per stimoli accidentali, abnormi, alla periferia [Luciani (1)]. Nei mammiferi, tutti i suddetti nervi centripeti (ad eccezione del vago) non possiedono *normalmente* un tono perchè la loro soppressione non determina alcuna apparente alterazione del respiro [Luciani (2)].

Per ciò che riguarda il *vago*, un fatto comune tanto ai pesci teleostei che ai mammiferi si verifica dopo la recisione di tale nervo ottenendosi sempre, in questo caso, una diminuzione nella frequenza degli atti respiratorî. Però nei mammiferi tale diminuita frequenza è accompagnata da una maggiore ampiezza delle escursioni respiratorie [respirazioni dispnoiche, Luciani (2)]; nei teleostei, invece, queste escursioni oltre che rare si fanno anche meno ampie. Fatti analoghi si ottengono ancora per altre condizioni: la scarsezza di O e

(1) Luciani L., *Fisiologia dell'uomo*, vol. I, cap. XIII, pp. 401-462, 1ª edizione, Milano 1901.

(2) Luciani L., op. cit., loc. cit.

l'eccesso di CO^2 nell'ambiente in cui respirano i teleostei lungi dal produrre dispnea come la produrrebbero nei vertebrati superiori, dànno luogo alle stesse alterazioni respiratorie [diminuzione di frequenza e d'ampiezza dei movimenti respiratorî, Kuiper (1)] che si verificano dopo il taglio dei vaghi; anche il dissanguamento agisce sul respiro dei teleostei in modo analogo [Van Rynberk (2)].

Le alterazioni respiratorie consecutive alla recisione del vago (rami branchiali) nei teleostei possono dipendere dalla paralisi che si verifica in parecchi muscoli delle arcate branchiali, animati, come abbiamo visto, da fibre dei rami branchiali del IX + X.

La paralisi di questi muscoli può influire (ostacolando) sui movimenti della mandibola e dell'opercolo che sono, probabilmente, connessi coi movimenti degli archi branchiali. Ma non è da escludere, per quanto mi sembra, che dette alterazioni respiratorie dipendano anche (e forse in maggior misura) dalla soppressione delle fibre centripete del vago (rami branchiali), le quali eserciterebbero quindi sul meccanismo respiratorio un'azione tonica (eccitatrice), simile a quella esercitata dal nervo mascellare superiore nei teleostei e a quella (pure tonica e prevalentemente eccitatrice) esercitata dal vago sul meccanismo respiratorio dei vertebrati superiori.

Mentre nei teleostei, adunque, l'azione tonica eccitatrice dei movimenti respiratorî viene esercitata, per via riflessa, oltre che dal vago (che trasmette ai centri respiratorî le eccitazioni provenienti dalla mucosa degli archi branchiali) anche dal nervo mascellare superiore (che trasmette ai centri respiratorî le eccitazioni provenienti dalla mucosa del cavo orale, tratto superiore, e dal labbro superiore), nei vertebrati superiori tale azione tonica, e prevalentemente eccitatrice, è disimpegnata dal vago soltanto, e solo in via eccezionale, quasi ricordo atavico, può ridestarsi l'azione di qualche altro nervo centripeto (V, IX paio ecc.) sui centri respiratorî.

Non intendo addentrarmi qui nella dottrina generale dell'innervazione del ritmo respiratorio dei pesci: di essa mi occuperò diffusamente dopo che avrò terminata un'altra serie di ricerche, già iniziata, sugli effetti della stimolazione dei nervi centripeti che sono capaci di influenzare la meccanica respiratoria, e sui centri nervosi del respiro. Qui mi limito soltanto a rilevare l'importanza (senza però esagerarla) che, in base alle mie ricerche, è da attribuirsi agli stimoli periferici (svolgentisi specialmente nel campo della mucosa orale, del labbro superiore, e degli archi branchiali) come eccitatori del meccanismo respiratorio nei pesci ossei.

(1) Kuiper T., loc. cit.

(2) Van Rynberk G., per comunicazione orale.

Zoologia. — *Sull'origine dei mitocondrî e sulla formazione del deutoplasma nell'oocite di alcuni Mammiferi.* Nota di Achille Russo, presentata dal Socio B. Grassi.

In precedenti pubblicazioni (1) dimostrai che nell'oocite della Coniglia una parte del materiale deutoplasmico proveniva dall'esterno e tale affermazione controllai con i risultati dell'esperimento. Difatti, mediante iniezioni sottocutanee o intraperitoneali di lecitina, compariscono nel vitello di tutte le ova quei corpi a *struttura mielinica* o *cristalloidica*, che normalmente si rinvengono soltanto in talune di esse. Per la natura speciale delle citate ricerche però, avevo lasciato da parte altri elementi cromatici del vitello, dei quali tratterò brevemente in questa Nota preliminare.

Mediante metodi specifici di conservazione e di colorazione e propriamente conservando pezzi di ovaie con il *metodo di Benda* e colorando con l'*ematossilina ferrica*, che il Van der Stricht (2) sostituì con successo al *violetto-cristallo*, originariamente adoperato dallo stesso Benda per mettere in evidenza l'*apparato mitocondriale*, si scoprono nell'ooplasma dei granuli anneriti dai reattivi. Tali granuli, che in generale si ammette abbiano una *reazione basofila*, furono dal Benda denominati *mitocondri* e, se ordinati in serie, *condromiti*.

È utile però qui osservare che nel vitello delle ova di varî animali, adoperando altri metodi di conservazione furono anche osservate formazioni *basofile* granulari o filamentose, le quali probabilmente corrispondono ai piccoli granuli o *granuli elementari*, che io ho osservato precedentemente nell'ovo e fuori dell'ovo di Coniglia, dove furono pure messi in evidenza con gli ordinarî mezzi di conservazione.

Anche nel protoplasma di altre cellule furono, come si sa, osservate *formazioni basofile*, le quali ebbero il nome di *ergastoplasma* o plasma attivo e superiore, di *pseudocromosomi*, ecc.

Mettendo da parte la quistione della possibile identità di tali corpi figurati del protoplasma, per ritornare al mio argomento fo notare che, circa

(1) Russo A., *Modificazioni sperimentali dell'elemento epiteliale dell'ovaia dei Mammiferi*, ecc. Atti dell'Acc. dei Lincei. Roma, 1907 (in corso di stampa); *Prime ricerche dirette a determinare la permeabilità e la struttura istochimica della zona pellucida nei mammiferi*. Boll. Acc. Gioenia di Sc. Nat. Catania, 1906; *Differenti stati dei corpi cromatici nell'ooplasma dei mammiferi*, ecc. Ibid., 1906.

(2) Van der Stricht O., *La structure de l'œuf des mammifères*, Seconde partie; *Structure de l'œuf ovarique de la femme*, Bulletin de l'Ac. Royale de Médicine de Belgique, 1905.

al significato dei granuli mitocondriali per la vita dell'oocite, si hanno varie interpretazioni, sebbene i più oggi propendano a credere che essi prendano direttamente o indirettamente parte attiva alla formazione del *deutoplasma*.

Circa alla loro origine non si è fin'oggi, per quanto io sappia, raggiunto l'accordo, perchè alcuni credono che essi si originino in seno al vitello per un'attività propria di questo, altri invece credono che provengano dal nucleo e ciò specialmente in base alla loro colorazione ed ai loro rapporti di contiguità.

A complicare maggiormente il problema dell'origine dei corpi *basofili* del vitello e forse anche ad ottenebrare la mente di coloro i quali si sono occupati di tale argomento con pregiudizî di scuola, sono recentemente venuti i lavori della scuola di Riccardo Hertwig, fra i quali uno di Popoff (1), che riguarda più da vicino l'argomento.

Questi pare abbia dimostrato che dagli oociti primitivi di *Paludina vivipara*, fin dallo stato di *nuclei leptoteni*, viene fuori dal nucleo una parte di sostanza cromatica, che forma i *cromidî*, che sarebbero formazioni simili all'*apparato cromidiale*, descritto prima da R. Hertwig e poi da Goldschmidt in vari Protozoi.

Il Popoff però non ha osservato che tali *cromidî* prendano parte attiva o diretta nella formazione del deutoplasma, sebbene dica che *ein eingreifen der Chromidien in diesen Prozessen ist möglich!* Da tali ricerche in ogni modo risulta che tra i *cromidî* ed i *mitocondrî* esista una grande differenza, il che lascia impregiudicato il quesito, che ora ci occupa.

Per risolvere la quistione tanto dibattuta dell'origine dell'*apparato mitocondriale* nell'oocite, e partendo dal fatto, già da me rilevato nelle precedenti pubblicazioni, cioè che le ovaie dei Mammiferi risentono le condizioni generali dell'organismo, ho instituito varî esperimenti di ipernutrizione, mediante somministrazione di Lecitina, e di denutrizione dell'animale, mediante il digiuno completo o quasi, ovvero accoppiato con la gravidanza.

Se, in seguito a tale trattamento, i *condromiti* del vitello fossero aumentati dopo la ipernutrizione delle coniglie o quasi del tutto scomparsi dopo il digiuno, non era più da dubitare che detti elementi, similmente ai corpi cromatici deutoplasmici acidofili provenivano dall'esterno.

La mancanza dei *condromiti* nel solo digiuno poteva d'altronde non ritenersi una prova sufficiente per simile affermazione, poichè, durante l'inanizione, le cellule possono usufruire dei materiali in esse accumulati; però la prova contraria, cioè il loro aumento per effetto della ipernutrizione, a mio

(1) Popoff, *Methodi - Eibildung bei Paludina vivipara und Chromidien bei Paludina und Helix*, Archiv. für Mikr. Anat., 1907.

credere, non deve lasciare alcun dubbio sulla provenienza dall'esterno. A questa prova, che io ritengo diretta, si potrebbe obbiettare che la lecitina introdotta nell'organismo promuova indirettamente nell'oocite dei processi costruttivi od anabolici, per cui in seno al vitello si organizzerebbero i *condromiti*, se altre prove non dimostrassero il contrario.

Difatti, dall'esame di moltissimi preparati fatti con il metodo di Benda su ovaie di coniglie sia ipernutrite, sia anche normali, si osserva sempre che i *condromiti*, nei più piccoli oociti specialmente, sono situati alla periferia del vitello, quasi in contatto con le cellule follicolari. Negli oociti con follicolo a cellule piatte non ho mai osservato quella tale *couche vitellogène* attorno alla vescicola germinativa e nel cui mezzo trovasi il *nucleo vitellino*, secondo le descrizioni di Van der Stricht. Tale disposizione deve essere ritenuta una alterazione dell'oocite, cosa del resto facilissima ad avverarsi nei preparati ottenuti con il metodo di Benda.

Negli oociti con follicolo polistratificato e che sono già muniti di *zona pellucida*, altre particolarità attestano meglio l'origine estraovulare dei *granuli mitocondriali*. Difatti, nella zona si osservano dei tratti radiali, che sono costituiti da *granuli* anneriti dai reattivi, simili ai *condromiti* del vitello e simili per la loro disposizione agli stessi elementi che si scoprono, come avanti ho detto, con la conservazione ordinaria.

I granelli in quistione si osservano anche al di fuori della *zona* e cioè nel protoplasma basale delle *cellule coronali*, formando quello strato che Waldeyer chiamò *granuloso esterno*, come al di sotto della zona, a contatto dell'ooplasma, nello *spazio perivitellino*, quando esso si è formato.

Nelle ovaie di coniglie, fissate con il *metodo Benda*, dopo un lungo digiuno, fino all'esaurimento quasi completo dell'individuo, i granuli mitocondriali mancano nelle ova, in qualunque stadio esse si trovino. In questo caso il vitello si presenta chiaro e poco o punto colorato e similmente i granuli mancano nella zona *pellucida*, la quale perciò è incolora, come mancano alla base delle *cellule coronali* (1).

I granuli mitocondriali, quando l'oocite comincia ad avere un follicolo bistratificato, si trovano per lo più ordinati in serie sulle maglie della rete protoplasmatica, che limita i vacuoli contenenti il materiale deutoplasmico liquido.

Tale disposizione è affatto meccanica e propriamente determinata dalle correnti o dai movimenti attivi del protoplasma. Non mi pare perciò essere questo il caso di omologare tali serie di granuli, che spesso nelle sezioni si presentano come *cordoncini*, a formazioni similari del nucleo ed a sostenere perciò la loro provenienza nucleare.

(1) Si osservarono tali fatti in modo evidentissimo in una Coniglia giovane tenuta in digiuno, subito dopo avere avuto il 1° parto.

Nello stadio considerato, ma specialmente negli oociti più sviluppati, tali cordoncini di granuli mitocondriali o *condromiti*, mantenendosi sempre ad una certa distanza dalla vescicola germinativa, in alcuni punti si ingrossano per un accumulo di granuli, formando ciò che il Van der Stricht chiamò *boyaux vitolligènes*. Questi sono i punti in cui si formano i globuli deutoplasmici definitivi, che io con termine generale, nelle precedenti Note, denominai *corpi cromatici* e che riprodussi sperimentalmente mediante le iniezioni di lecitina.

I granuli mitocondriali, di cui tali addensamenti risultano costituiti, non si tingono tutti in nero con il *Metodo Benda* e susseguente colorazione delle sezioni in ematossilina ferrica. Alcuni di essi sono affatto incolori ed altri grigiastri, il che fa supporre che già in tali addensamenti comincia ad avvenire una trasformazione chimica dei granuli, i quali, essendo in origine con *reazione basofila*, diventano *acidofili*.

Questi granuli a *reazione acidofila*, fondendosi fra di loro, costituiscono i grossi globuli deutoplasmici, i quali, con il metodo specifico (Benda) adoperato, restano quasi incolori, però sempre ben visibili per la tinta grigiastra.

Tali globuli possono però essere messi bene in evidenza da un colore di fondo ed a tale scopo ho adoperato in preferenza il *Lichtgrün*, che li tinge in un bel verde, mentre i mitocondrî restano colorati in nero.

A sviluppo inoltrato dell'oocite spesso si osserva che i grossi globuli deutoplasmici acidofili sono circondati da granelli *mitocondriali* e questo è, secondo me, l'ultimo stadio di formazione dei corpi figurati del deutoplasma definitivo. Nell'insieme di questo aggruppamento perciò si può riconoscere l'ultimo stadio di trasformazione dei *boyaux vitellogènes*. Questa opinione viene confermata anche dal fatto che talora fra lo spessore del globulo deutoplasmico acidofilo, che si è formato per la fusione dei granuli mitocondriali divenuti acidofili, persistono uno o più *granuli mitocondriali* a reazione basofila, che si mostrano come punti neri.

A sviluppo completo dell'oocite, quando in esso si è formato tutto il materiale deutoplasmico, che accompagna l'ovo nel suo ulteriore destino, persistono ancora i granuli mitocondriali, i quali sono sparsi in tutta la massa ooplasmica, mentre fra loro sono intercalati i globuli deutoplasmici acidofili.

Da quanto succintamente ho esposto, risulta in primo luogo che i *corpi basofili* del protoplasma, almeno per ciò che riguarda l'oocite, derivano dall'esterno e che i nomi così diversi loro dati e le tendenze così diverse, che fin'oggi si contesero il primato per assegnare ai corpi stessi un'origine ed un significato funzionale, rappresentano nella scienza un vero caso di *logomachia*.

I corpi *basofili mitocondriali* sono il primo stadio di formazione di quegli altri corpi a struttura per lo più mielinica ed *acidofili*, che compongono la parte più rilevante del materiale deutoplasmico di alcune uova.

L'affermazione, che precedentemente avevo espresso, cioè che tale materiale proveniva dall'esterno, vale adunque anche per i *mitocondri*, i quali, come si è detto, furono fatti aumentare nel vitello mediante la ipernutrizione, ovvero scomparire per opera del digiuno.

Resta con ciò impregiudicata la questione dell'esistenza o meno di un *apparato cromidiale* nel senso di Riccardo Hertwig e dei suoi allievi, il quale apparato potrebbe essere qualche cosa a sè ed in relazione col nucleo, in modo da giustificare l'ipotesi della *binuclearità delle cellule.*

Batteriologia casearia. — *Studi sulla fabbricazione razionale del formaggio di Grana* (1). Nota del prof. Costantino Gorini, presentata dal Socio G. Briosi.

Il formaggio detto Grana è uno dei principali rappresentanti del caseificio nazionale e particolarmente della Valle del Po, dove se ne fabbricano due tipi: uno, specialmente in Lombardia, che va sotto il nome di *Lodigiano*; l'altro, specialmente nell'Emilia, che corre sotto le denominazioni di *Parmigiano* e *Reggiano.*

Partendo dal concetto che, essendo i formaggi un prodotto di fermentazioni legate in massima parte alla vita di microrganismi, la loro preparazione e maturazione non possano venir convenientemente regolate senza la esatta conoscenza della natura e del lavorìo di questi, così non appena nel 1901, colla nomina a professore nella R. Scuola Superiore di Agricoltura in Milano, ebbi opportunità di allargare le mie ricerche di batteriologia lattiera (che datano dal 1890 (2)), impresi a studiare il Grana dal punto di vista biologico.

Il compito che mi sono prefisso non è solamente scientifico, ma altresì pratico, mirando a trarre dalla microbiologia e dalla igiene norme razionali da sostituire alle empiriche che tuttora dominano la fabbricazione del Grana, come di altri caci.

Ho diviso quindi il programma dei miei studi in tre parti:

1. Ricerche di laboratorio;
2. Esperienze pratiche;
3. Prove industriali.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Batteriologia della R. Scuola superiore di agricoltura di Milano. Inviato all'Accademia il 30 Giugno 1907.

(2) V. Lavori dei laboratori scientifici della Direzione di Sanità, 1892; Rivista d'Igiene e Sanità Pubblica, 1893 e Hygien. Rundschau 1893.

1. *Ricerche di laboratorio.* — Delle ricerche, che furono eseguite nel Laboratorio di batteriologia della R. Scuola Superiore di Agricoltura di Milano, alcune formarono già argomento di comunicazioni alla R. Accademia dei Lincei (1), al R. Istituto Lombardo di Scienze e Lettere (2), alla Società Chimica di Milano (3), e furono pubblicate anche su riviste straniere della specialità (4). Altre si trovano tuttora in corso, procedendo esse parallelamente colle prove pratiche e industriali.

Qui mi limiterò a riassumere dai risultati delle ricerche quanto è necessario per comprendere l'indirizzo che ho dato alle prove pratiche ed industriali.

Il Grana appartiene alla classe dei formaggi a pasta dura o cotta.

È noto che, per spiegare la maturazione di questi formaggi, sono state tirate in campo parecchie specie o meglio parecchi gruppi di microbi.

Ricordo fra i principali: il gruppo dei B. peptonizzanti indicati dall'Adametz di Vienna, il gruppo dei B. lattici sostenuti dal Freudenreich di Berna, il gruppo degli anaerobi e segnatamente dei fermenti butirrici additati dal Weigman di Kiel; io stesso ho designato quel gruppo di bacteri che feci conoscere nel 1892 sotto il nome di *bacteri acido-presamigeni* (5).

A questo proposito mi trovo costretto ad alcune dichiarazioni.

Mentre esprimo la mia soddisfazione per l'interesse e l'importanza che in questi ultimi tempi, da varie ed autorevoli parti, si va riconoscendo ai bacteri acido-presamigeni nel caseificio, non posso a meno di manifestare il mio rincrescimento nel vedermi attribuire da taluno l'opinione che questi bacteri siano i *più importanti* agenti di maturazione dei caci (6). Ora, potrà anche darsi che questo sia il caso per alcune qualità di formaggio; tuttavia ci tengo a dichiarare che io non ho mai sostenuto una simile tesi; fin dal 1894 ho avanzato l'ipotesi che i bacteri acido-presamigeni, in grazia della loro capacità di peptonizzare la caseina in ambiente acido, fossero in grado di *partecipare* al processo di maturazione. Questa ipotesi fu poi da me stesso e in seguito da altri esperimentatori riconosciuta fondata; oggi infatti si può ben dire che in tutti i formaggi a pasta dura fu riscontrata la presenza di bacteri acido-presamigeni-pepnotizzanti (7), ma non da soli, sibbene accanto

(1) Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, 1902, v. XI, pag. 159: 1905, v. XIV, pag. 396.

(2) Rendiconti del R. Ist. Lomb. di sc. e lett., 1901, serie 2ª, v. 34°; 1904, serie 2ª, v. 37°, pag. 74; Ibidem, pag. 939; 1906, serie 2ª, v. 39°, pag. 236; 1907, serie 2ª, v. 40°.

(3) Annuario della Società Chimica di Milano, vol. XI, fasc. 2°, 1905.

(4) Revue gènérale du lait, 1902, vol. I, n. 8; 1904, vol. III, n. 22; 1904, vol. IV, n. 4; 1906, vol. V, n. 8; 1907, vol. VI, n. 8; Centralblatt für Bakterioiogie etc., 1902, II Abt., Bd. 8, pag. 137; 1904, II Abt., Bd, 12, pag. 78; Milchwirthschaft. Centralblatt, 1905, H. 11, pag. 494 ed altri (Molkerei-Zeitung di Berlino etc.).

(5) V. miei lavori sub 1).

(6) Giornale della R. Società It. d'igiene, 1894.

(7) Cfr. fra gli altri: *a*) per il formaggio Emmenthal, Landw. Jahrb. d. Schweiz,

ai fermenti lattici propriamente detti, come io stesso ebbi a dimostrare per il Grana (1).

Cosicchè, allo stato odierno delle nostre cognizioni, i gruppi bacterici meglio quotati, meglio legittimati come agenti maturatori dei caci a pasta cotta sono certamente i fermenti lattici e gli acido-presamigeni.

Io però (come già accennai altra volta) non credo che l'intervento di altri gruppi bacterici sia da escludèrsi del tutto e in ogni caso.

La mia opinione è che alla maturazione *normale* del Grana possano contribuire parecchie specie microbiche in simbiosi.

Quest'è la conclusione a cui mi sento condotto, in base a numerose e ripetute analisi sia microscopiche (col metodo delle sezioni già da me proposto (2)) sia culturali, che eseguii sopra molti formaggi in differenti momenti della loro fabbricazione, in differenti stadî della loro maturazione, e fabbricati in diverse località.

Dicendo *possano* non intendo dire *debbano*. Verosimilmente non tutte le specie microbiche che si trovano in un formaggio sono necessarie alla sua maturazione; forse, vi sarà da distinguere fra una flora microbica fondamentale (costituita, nel caso presente, da fermenti lattici e da bacteri acido-presamigeni) ed una flora accessoria, la quale interverrebbe soltanto a creare certe varietà di formaggi. Del resto non è da dimenticare che anche di fermenti lattici e di acido-presamigeni se ne hanno parecchi tipi e razze. Ora io penso che, a seconda della natura delle specie microbiche nonchè delle proporzioni rispettive in cui esse si sviluppano, il processo di maturazione, pur restando nei limiti della normalità, prenda una piega, un'intonazione piuttosto che un'altra.

È noto infatti quanta diversità di caratteri presenti il nostro Grana, quanta poca uniformità di gusto, odore, colore, struttura ecc. Queste differenze sono senza dubbio in rapporto coi pascoli, col clima, colla mano d'opera; io penso però che lo siano anche colla natura dei fermenti; ed anzi che molte influenze foraggiere, climatiche, tecniche si risolvano in ultima *ratio* in influenze microbiche.

Comunque sia di ciò, il concetto che io mi sono formato sulla pluralità degli agenti maturatori del Grana, vale a giustificare il metodo che ho escogitato per influire sull'indirizzo del processo di maturazione dello stesso.

1904 e segg. (De Freudenreich e Orla Jensen); *b*) per il formaggio Edam, Revue Générale du lait, VI, n. 11, 1907 (Boekhout e De Vries); *c*) per il formaggio Cheddar, Report of the Agric. Exper. Station of the Univ. Wisconsin, 1904 (Russel e Hastings); Centralbl. f. Bakter. Abt. II, Bd. XII, n. 19-21 (Boekhout e De Vries).

(1) Rend. R. Acc. Lincei, 1905, vol. XIV, pag. 396.

(2) Rend. R. Ist. Lomb. sc. e lett., 1904, serie 2ª, vol. 37°, pag. 74.

Questo metodo si appoggia sopra due cardini:

1. regime igienico della stalla e del caseificio;

2. aggiunta di colture batteriche pure, dette comunemente *fermenti selezionati.*

Col regime igienico miro a diminuire la carica microbica naturale del latte, e segnatamente quella dei microorganismi pericolosi, senza sopprimerla del tutto; coll'aggiunta dei fermenti selezionati tendo ad imprimere un determinato orientamento al lavorìo microbico nel formaggio, senza soppiantare la flora naturale.

Tanto il complesso delle norme costituenti il regime igienico (1), quanto le culture batteriche costituenti i fermenti selezionati sono e devono essere *frutto delle osservazioni pratiche e delle ricerche di Laboratorio* che son venuto e che vado tuttora facendo.

Da molte parti mi si è domandato perchè io non sottoponga il latte a qualche trattamento di sterilizzazione.

Senza dubbio l'ideale del batteriologo caseario deve consistere nel preparare prima un latte sterile, cioè privo di flora naturale, e nell'addizionarlo poscia delle specie microbiche che sono *necessarie* e *sufficienti* alla produzione del cacio.

Ma questo ideale presuppone la soluzione di due problemi che io non ritengo ancora risolti, almeno per rispetto al Grana, e cioè:

1. che vi siano mezzi *pratici* per ottenere latte sterile, amicrobico, senza alterarne le proprietà coagulanti e caseificanti;

2. che si conoscano appieno gli agenti e i processi fermentativi che presiedono alla maturazione del formaggio.

Allo stato attuale delle nostre cognizioni credo conveniente accontentarsi per ora di aspirazioni più limitate.

Il metodo da me scelto invece non apporta nessuna modificazione alle qualità del latte, e in pari tempo non sopprime gli altri agenti di maturazione che eventualmente fossero necessari, oltre a quelli che vi vengono artificialmente introdotti colle culture pure; esso tende semplicemente a preparare a queste ultime il terreno favorevole perchè possano spiegare la loro influenza.

2. *Esperienze pratiche.* — Fissati così i punti fondamentali del metodo, io non mi sono indugiato [come si fece altrove sotto l'influsso di idee, a mio credere, troppo unilaterali sui fattori del cacio] in tentativi per fabbricare dei formaggi anormali da Gabinetto, arrivando a risultati i quali, per le condizioni eccezionali in cui sono ottenuti, non si prestano a deduzioni pratiche.

(1) Fra le mie ricerche relative al regime igienico mi piace ricordare specialmente quelle sui bacteri dei dotti galattofori delle vacche in rapporto all'igiene della mungitura (R. Acc. Lincei 1902; R. Ist. Lomb. 1906 e 1907).

Ritenni bensì opportuno di passare senz'altro alla seconda fase del mio programma, di tentare cioè l'applicazione pratica del metodo; ciò feci sia nell'interesse immediato della pratica stessa, sia per acquistare lumi ed indizi circa l'importanza di certe norme igieniche e l'influenza di determinate specie microbiche sulla riuscita del Grana.

L'essenziale stava nel far sì che le prove pratiche fossero condotte coi metodi e coi mezzi necessari perchè i risultati riuscissero attendibili, e convincenti per tutti, tecnici e pratici. Debbo all'illuminata e generosa cooperazione di un gruppo di agricoltori lombardi (1) nonchè agli aiuti del Ministero di agricoltura e della Direzione della Scuola di Milano, se ho potuto *fin dal luglio 1903* ottemperare alla bisogna, istituendo le prove col seguente indirizzo che ben merita di essere chiamato scientifico-pratico:

1. Prove eseguite nelle *condizioni abituali* di fabbricazione del Grana, e cioè:

a) in un caseificio costrutto e situato come di norma, in campagna, presso la stalla lattifera (a Trenno presso Milano);

b) sopra formaggi di dimensioni normali e fabbricati da un casaro specializzato per Grana.

2. Prove eseguite secondo il *metodo comparativo* più rigoroso possibile;

3. Prove eseguite in *numero ragguardevole*, in *serie consecutive* ed in *diverse stagioni*;

4. Prove eseguite sotto il *controllo di tecnici e di pratici.*

Queste prove iniziate, come dissi, nel 1903, continuarono fino al 1906, e sommarono ad oltre 300 coppie di formaggi.

Sull'andamento e sui risultati parziali di queste prove ho già riferito in parecchie occasioni (2); ma di esito definitivo non si è potuto parlare che in questi ultimi tempi, in causa della lunga durata di maturazione del Grana, segnatamente del tipo lombardo.

Fortuna volle però che la maturanza di una serie di formaggi di prova coincidesse coi concorsi internazionali di caseificio che si tennero nei mesi di maggio e settembre 1906 in occasione dell'Esposizione internazionale di

(1) Sulla costituzione e sui componenti di questa Associazione che s'intitola « per studi sulla fabbricazione razionale del formaggio di Grana » ed è presieduta dal senatore Giulio Vigoni ho già riferito in una precedente mia Nota (Rend. R. Acc. Lincei, 1905, vol. XIV).

(2) V. le Relazioni annuali al Presidente dell' « Associazione pro Grana »; Rel. prima per il 1903, Milano, tip. Agr. 1903; Rel. seconda per il 1904, in Bollettino Uff. Ministr. Agricoltura, 1905, vol. I, p. 525; Rel. terza per il 1905, in Bollett. Uff. Min. Agricolt., 1906, vol. VI, pag. 257; Rel. quarta per il 1906 (in corso di stampa). V. anche le Comunicazioni al Congresso Agrario Nazionale, Brescia 1904; al Congresso intern. di latteria, Parigi, 1905; al Congresso intern. di Chimica applicata, Roma, 1906; al Congresso intern. di Agricoltura, Vienna, 1907; al Congresso nazionale di latteria, Reggio Emilia, 1907, etc. (cfr. i relativi Rendiconti).

Milano; per cui essi poterono essere sottoposti all'esame di due Giurìe internazionali composte di esperti italiani, francesi, svizzeri e olandesi, i quali (astrazione fatta dalle premiazioni accordate alla benemerita Associazione *pro Grana*), trovarono gli studi e i risultati oltremodo interessanti. « Essi destarono, come dice la relazione della Giurìa, nell'animo dei giurati, viva compiacenza, poichè il problema dei fermenti selezionati da applicarsi ai formaggi, che è riconosciuto tanto difficile dalla batteriologia di ogni paese, ha trovato nelle prove in discorso una base sperimentale degna di ogni encomio e di ogni incoraggiamento ».

E anche recentemente un'autorevole rivista lattiera di Germania (la Milch-Zeitung di Lipsia, n. 9, 1907) riferiva, nel suo articolo di fondo, in termini molto lusinghieri circa l'esito delle prove riconoscendo che esse valsero a dimostrare *per la prima volta, in modo strettamente sperimentale, e col verdetto di una Giurìa internazionale*, l'utilità pratica delle applicazioni batteriologiche al caseificio. E conclude augurandosi che anche per altre qualità di formaggi, la scienza e la pratica si diano la mano, sull'esempio di quanto si fece in Italia per il Grana.

3. *Prove industriali.* — Ora che cosa ci hanno insegnato le prove pratiche?

Che coll'aggiunta di culture bacteriche pure *siamo in grado* di influire, e di influire vantaggiosamente, sulla riuscita del Grana. Lungi dall'entrare qui in particolari, possiamo ritenere in termini generali che coi fermenti selezionati si riesce a *facilitare la fabbricazione e a migliorare la pasta dei formaggi.*

Ma dalle prove stesse emergono altri fatti.

Sebbene esse siano state eseguite in un solo casello, tuttavia, mediante opportune modificazioni introdotte espressamente nei trattamenti e nelle operazioni diverse, si è potuto constatare che l'effetto di queste colture è legato ad un complesso di condizioni di latte, di lavorazione e di ambiente, è subordinato a certi accorgimenti di regime igienico che è necessario studiare partitamente e con amore per poter addivenire a delle norme per il più proficuo impiego dei fermenti stessi e per trarre dal nuovo metodo tutti i vantaggi che è destinato a recare; norme e vantaggi che io non penso debbano essere uguali per tutti i luoghi e per tutti i casi.

A un tal ordine di studi è destinata la terza fase del mio programma, *le prove industriali; industriali* nel senso che l'applicazione del metodo deve venir eseguita su larga scala e dagli stessi industriali in diverse località, variando ambiente, latte e lavorazione.

Un tal genere di prove ha avuto principio fin dall'anno scorso e continua tuttora regolarmente in una quindicina di caselli, e saltuariamente in altri (1).

(1) I formaggi Grana fabbricati coi fermenti selezionati raggiungono già il numero di seimila; i primi fabbricati hanno compiuto testè il primo anno di età.

L'esito è fin qui soddisfacente, ma naturalmente come ci vollero tre anni per avere dei responsi definitivi dalle prove pratiche, così ne occorreranno parecchi per averne dalle prove industriali.

E come si è proceduto con rigore e con riserbo nelle prime, così si procede colla massima cautela nelle seconde, le quali pur essendo, come dissi, affidate agli industriali, stanno *sempre sotto la mia diretta sorveglianza* (sorveglianza che esercito mediante istruzioni, consigli, visite sopra luogo etc.).

In tal guisa con queste prove si raggiungono due intenti:

1. verificare se e come le colture bacteriche pure (*che naturalmente vengono sempre preparate e distribuite sotto il mio controllo*) riescano nel loro ufficio in mano degli industriali e nelle più svariate condizioni;

2. diffondere i moderni principii di caseificio fondati sulla microbiologia e sull'igiene, studiando di metterli d'accordo cogli interessi dei produttori e dei lavoratori del latte.

A ciò valgono sia le istruzioni e i consigli che sono dati personalmente ai singoli agricoltori, casari, mungitori e famigli, sia le conferenze che vengono tenute nei principali centri lattiferi (Milano, Lodi, Codogno, Abbiategrasso, Pavia, Corteolona, Suzzara, Reggio Emilia, Quistello, ecc.).

È consolante riconoscere che questa opera di propaganda incontra il massimo favore e raggiunge pienamente il suo intento, per il fatto precipuo che nel nuovo indirizzo biologico i lavoratori del latte trovano la chiave per spiegare molti fenomeni che essi avevano empiricamente accertato ma che restavano fin qui avvolti nel mistero. Per questa via si va irradicando anche fra i profani il convincimento che coll'aiuto della microbiologia si arriverà a dominare molti fattori del caseificio, i quali si ritenevano finora in balia della *sorte*.

Ed ancora: certe norme igieniche nel governo della stalla e del caseificio, che prima si ignoravano affatto oppure si calpestavano *scientemente*, considerandole superflue e persino dannose (!), oggi cominciano ad essere prese in seria considerazione dappoichè si comincia a comprenderne ed apprezzarne gli intimi rapporti colla buona riuscita dei prodotti del latte.

Riepilogo. — Scopo della presente Nota era di esporre per sommi capi l'opera scientifica e pratica che da sei anni vado spiegando e che mi sono imposto di proseguire in favore dell' industria casearia nazionale, colla ferma volontà che sempre deve soccorrere quando si sente di compiere un dovere.

E un *dovere* io reputo, per chi è preposto ad una cattedra di batteriologia agraria, quello di avviare il caseificio locale sopra il moderno indirizzo fondato sulla microbiologia e sull'igiene [1].

[1] Circa questo indirizzo v. anche le mie pubblicazioni: *Contributo allo studio del*

Nello svolgere il mio programma, siccome ho sopra enunciato, mi sono attenuto ai seguenti criteri direttivi:

1. Istituire le *ricerche di laboratorio* sulla scorta delle osservazioni empiriche procurando di trovare in quelle la chiave di queste;

2. Passare dalle indagini scientifiche alle *esperienze pratiche* non appena da quelle siano scaturiti dei fatti che sembrino suscettibili di applicazione pratica diretta;

3. Una volta riconosciuta l'utilità di queste applicazioni, curarne la diffusione e l'adattamento alle diverse circostanze mediante *prove industriali*;

4. Chiamare a collaboratori e a giudici gli stessi uomini dell'arte; cosa questa che ritengo della massima importanza e necessità, così per gli studi come per la propaganda, dato l'empirismo e il segretismo da cui trovasi tuttora avvolta e avvinta l'arte casearia.

Mi è di incitamento a procedere nella via intrapresa, oltre ai risultati ottenuti, il favore che l'opera mia incontra nel mondo caseario non solamente italiano ma benanco straniero (1).

---

caseificio italiano dal punto di vista igienico-batteriologico, Bollettino Ufficiale del Ministero di Agricoltura, 1906, vol. III, p. 621; *Il moderno indirizzo biologico del caseificio.* Nuova Antologia, 1° giugno 1907.

(1) Dalla benevola accoglienza che alle mie comunicazioni venne fatta ai Congressi Internazionali di latteria (Parigi 1905, dove il nostro Paese risultò essere stato il primo ad istituire rigorose e numerose prove di pratiche applicazioni batteriologiche al caseificio) e di Agricoltura (Vienna 1907, dove il nostro Paese servì di esempio e di stimolo per il cimentamento delle applicazioni stesse nel vasto campo della industria), nonchè dalle lusinghiere relazioni che sulle riviste estere della specialità (Milchzeitung di Lipsia, Revue Générale du lait di Bruxelles; Molkerei Zeitung di Berlino; L'industrie laitière di Parigi etc.) comparvero in varie riprese circa l'andamento delle succitate prove e circa il surriferito esito dei Concorsi alla Esposizione di Milano 1906, emerge chiaramente che al nostro Paese spetta ed *è riconosciuto* (cosa questa non molto frequente) il primo posto nell'odierno movimento per l'indirizzo biologico del caseificio. Auguriamoci che esso possa conservare questo primato nella benefica gara internazionale per la progressiva redenzione dell'industria casearia dall'empirismo!

E. M.